

# 高速ダイコーティングを応用した薄膜成膜法による 光電変換素子形成

著者	今井 孝彦
発行年	2013
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6650号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00121557">http://hdl.handle.net/2241/00121557</a>

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

高速ダイコーティングを応用した薄膜成膜法による  
光電変換素子形成

今 井 孝 彦

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

## 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 繊維状基材を用いたデバイス形成.....	1
1.2 塗布プロセスによる電子デバイス向け薄膜の形成.....	2
1.3 繊維状基材へのダイコート法による成膜.....	3
1.4 電子デバイス形成への成膜手法適用の課題.....	5
1.5 有機薄膜太陽電池の特長.....	7
1.6 ダイコート手法による有機薄膜太陽電池向け薄膜形成の検討.....	8
1.7 目的.....	9
<b>第 2 章 ダイコート法のプロセス領域拡大検討</b> .....	<b>10</b>
2.1 塗布ヘッドの構成.....	10
2.2 ダイス上流側での溶液挙動と条件.....	11
2.3 塗膜形成部のモデル解析.....	13
2.4 解析結果検証実験.....	15
<b>第 3 章 高速、精密成膜の実現のための膜厚制御手法の開発</b> .....	<b>17</b>
3.1 塗膜形成時のギャップ精密制御の必要性.....	17
3.2 ギャップ制御機構の検討.....	18
3.3 ギャップ自動調整機構を適用した塗布ヘッドの作製.....	20
3.4 膜厚自動調整機構の動作検証.....	23
<b>第 4 章 リールツーリール成膜装置の作製</b> .....	<b>25</b>
4.1 リールツーリール成膜装置の構成概要.....	25
4.2 基材搬送部.....	27
4.3 基材前処理部.....	29
4.4 熱処理部.....	32
<b>第 5 章 有機薄膜太陽電池向け材料のダイコート成膜</b> .....	<b>36</b>
5.1 ITO/PET 長尺基材の表面観察.....	36
5.2 正孔注入層およびバルクヘテロ活性層成膜.....	38
5.3 断面観察による膜厚制御精度の評価.....	41
<b>第 6 章 有機薄膜太陽電池の形成と特性評価</b> .....	<b>43</b>
6.1 太陽電池特性評価のためのダイコーティング成膜.....	43
6.2 スピンコート法を用いた性能比較用太陽電池の作成.....	43
6.3 密閉型ダイコート法を適用した太陽電池の作成.....	47
6.4 光電変換特性の測定によるデバイス評価.....	49
<b>第 7 章 まとめ</b> .....	<b>51</b>
謝辞.....	52
参考文献.....	53

# 第 1 章 序論

## 1.1 繊維状基材を用いたデバイス形成

近年、平面デバイスを形成する装置は大型化、高コスト化の一途を辿っている。例えば太陽電池やディスプレイパネルに代表される平面デバイスは大面積化が進み、これらを製造するための装置についても大型化の傾向にある。電子デバイスの形成に不可欠とも言える薄膜形成の工程では、これまで主に真空蒸着や各種 CVD といった真空・バッチプロセスが用いられてきた。こうした中、成膜プロセスからの真空系排除やリールツーリール手法の導入による連続加工など、低コスト化に向けた取り組みも進んでいる。また、薄膜太陽電池や表示素子、各種センサなどの製造については、より生活に密着した形での製品に対応するために軽量化やフレキシブル化に関する開発も盛んである<sup>1,2)</sup>。

こうした中、本研究では大面積・フレキシブル平面デバイスの形成手法として繊維状の構成要素を並列、製織、配線などによって集積し、平面の形とする手法に着目した(図 1.1.1)<sup>3,4)</sup>。この構成要素となるのは幅数 mm 以下の長尺基材を加工したものである。細幅の基材を用いることの利点としては、集積前に必要なプロセス領域を小さくすることができる、設備の小型化による装置コストの低減や装置設置面積の縮小が図れるといったことが挙げられる。また、デバイスによっては集積前の加工を集積後のデバイスサイズに関らず同一の装置で行えるなど、製造ライン自体の汎用性の拡大も見込める。一方で、プロセス領域の縮小による生産性の低下が懸念されるが、リールツーリールなどの連続加工を取り入れて高スループットを実現することで生産性を維持できると考えられる。加工の対象となる繊維状基材の素材としては例えば、低コスト、フレキシブル性、光透過性に優れたポリエチレンテレフタレート(PET)などがある。ただし、こうした材料を用いた基材はガラス基板などと比較して形状の均一性が確保しにくい欠点を持つ。厚さ 100  $\mu\text{m}$  の PET 基材であれば厚さのばらつきが数 $\mu\text{m}$  程度ある例も多い。

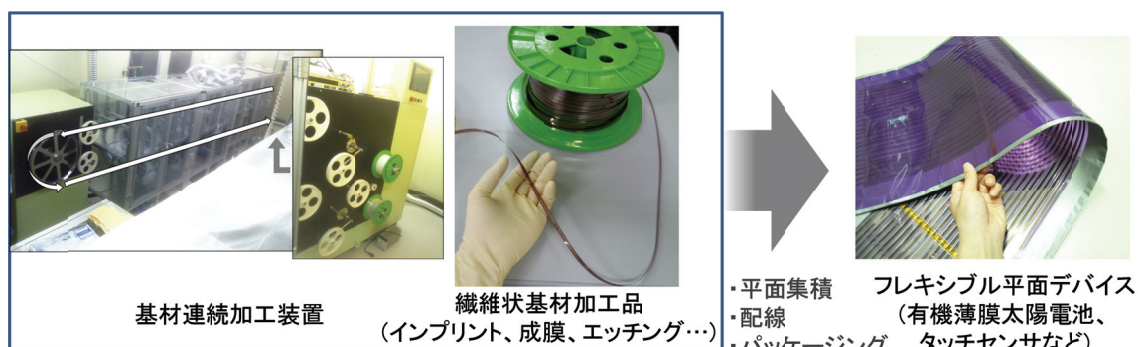


図 1.1.1 繊維状基材を用いた平面デバイスの作製イメージ

## 1.2 塗布プロセスによる電子デバイス向け薄膜の形成

本研究では、成膜の対象として先に述べた繊維状基材の一種である幅数 mm のリボン状基材を用いる。これは平面デバイスの中でも最終的な面積を広いものとすることで性能に優位性を示すものに適用することを考えた基材形状であり、受光型デバイスや発光型デバイスがこれにあたる。

先に述べたように基材への薄膜形成技術は電子デバイス形成のための重要なプロセスであり、細幅基材の集積による平面デバイスの形成を実現するためにも不可欠な要素である。繊維状基材を用いた大面積デバイスを低コストで実現するために有効な成膜技術を模索するにあたり、注目すべきは塗布成膜の分野である。様々ある成膜手法の中でも溶液材料を用いたリールツーリール成膜の電子デバイスへの応用は材料のインキ化技術の発達を受けて盛んに開発が行われている。これを称してプリンタブルエレクトロニクスなどとも言われ、塗るだけで高機能を発する材料開発が進み、電子デバイス向けのパターニングの例も見られる<sup>5)</sup>。低コストでのデバイス形成のためには成膜プロセスの高速化は必須であり、リールツーリール技術による連続成膜について多くの実績がある面でも塗布プロセスは適した手法の一つであると言える。

### 1.3 繊維状基材へのダイコート法による成膜

選択するコーティング成膜の手法として適する手法として、密閉型ダイコーティングの応用を考えた。繊維状基材へのダイコート技術は光ファイバの機械的保護を目的とした樹脂コーティングや、導線のエナメルコートなどに用いられている。図 1.3.1 に光ファイバ製造へのダイコーティング法の利用例を示す。コーティング用の UV 硬化樹脂は外部よりダイスの上流側に圧送、注入され、ダイス内部を満たしている。ファイバの走行に伴い、これと接する樹脂にはダイス下流側へと向かう流れが生じ、基材表面に付着した状態で樹脂がダイス外部へと持ち出されることで基材表面には樹脂の塗膜が形成される。樹脂は硬化時 30%程度収縮し、硬化後の膜厚は数 10  $\mu\text{m}$  程度となる。こうした成膜は実際の製造において数百 m/min 以上の高い線速で行われる。図 1.3.2 には使用されるダイスの典型的な構造を示した<sup>6)</sup>。代表的な例ではダイスには線材断面を拡大した形状での穴が設けられており、基材の走行方向にしたがってその大きさが小さくなるいわゆるテーパ形状をしている。ダイス内を基材と溶液が通過する構成から、ダイス終端の開口部他の形状で膜厚制御が可能である。細幅基材への塗布成膜としてはスプレーコートなども考えられるが、例えば基材の片面全体に成膜をする場合、スプレーコートが基材の幅に対して広い面積で溶液を噴射するのに対し、ダイコートでは基材の形状に合わせた溶液通路を設けて塗布を行う。そのため、細幅基材を用いる際の材料効率にはダイコートの方が有利であると言える。ダイスの形状は大別すると図 1.3.2 の(a)および(b)に示すような開放型と密閉型があり、前者は基材導入などの取り扱いが容易である。一方、密閉型では塗布材料が基材への塗布時まで外気から遮断された状態となるため、横方向に進行する基材に対する塗布や揮発性の溶液の塗布に適している。本研究では装置が横型であること、溶液の材料としてトルエンやオルト-ジクロロベンゼンといった揮発性の高い溶剤を使用することから後者を採用した。

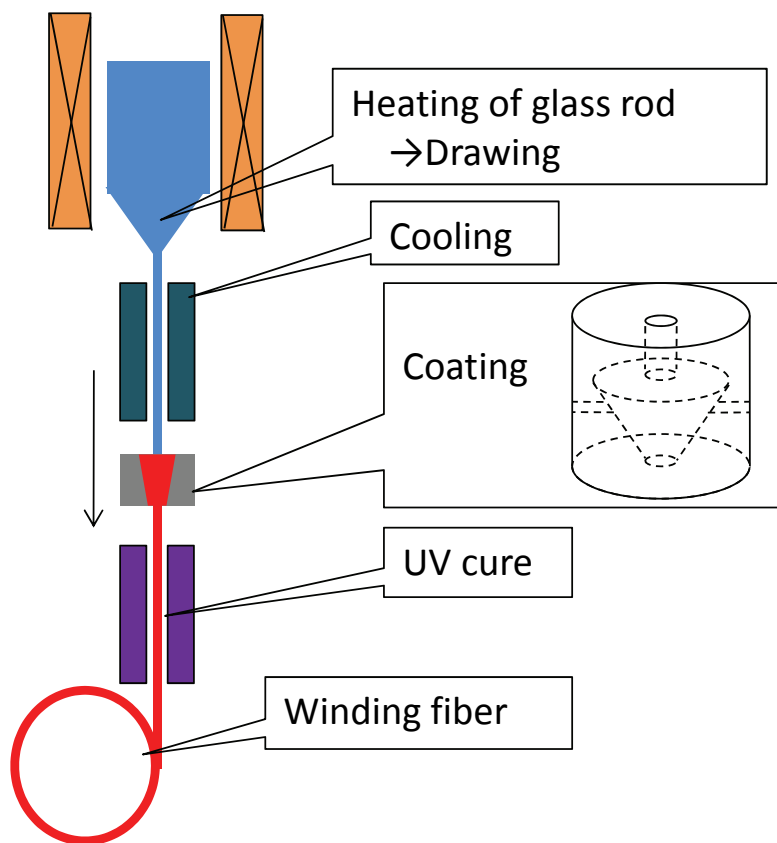


図 1.3.1 光ファイバ製造工程におけるダイコーティングの利用

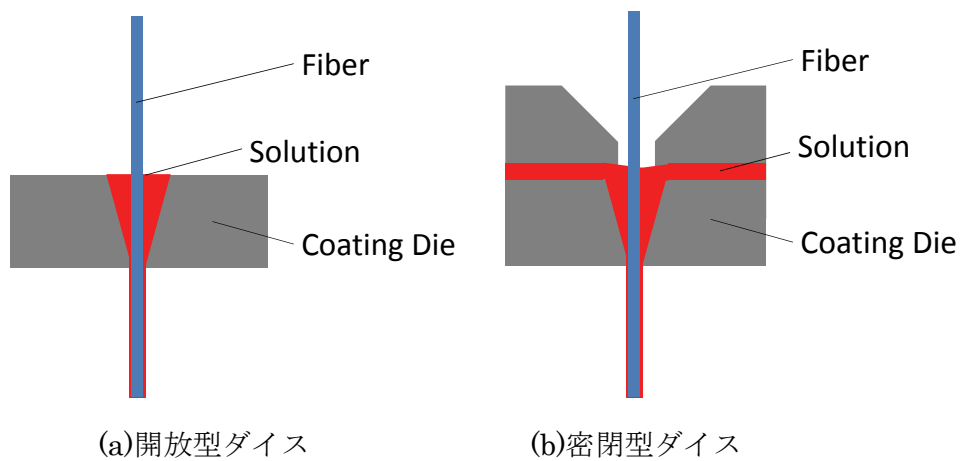


図 1.3.2 繊維基材への成膜に用いられるダイスの形状例

## 1.4 電子デバイス形成への成膜手法適用の課題

本研究で目指す成膜を現状で用いられている密閉型ダイコーティングでそのまま行うことは困難である。図 1.4.1 に乾燥時膜厚と使用溶液粘度について、従来のダイコートと本研究が対象とする領域を概略的に示す。本研究項目で目指す機能性薄膜の膜厚は積層型の電子デバイスへの適用を考え数百 nm 以下(塗膜厚数十 $\mu\text{m}$  以下)に設定している。しかし、比較的安価に入手可能な PET フィルムを基材として考えた場合、その厚さが  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  など不均一であることから、基材厚の変動の影響をダイレクトに受ける従来手法では塗膜厚数十 $\mu\text{m}$  の成膜において数%以内の塗膜厚精度を得ることは難しい。また、使用を想定している溶剤は数  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  程度と UV 硬化樹脂と比較して低粘度である。このように目標とする成膜と既存のプロセスには相違点があり、膜厚や粘度などの領域の乖離から生じる精密塗布の必要性を解消するためにプロセス領域の拡大が必須となる。本研究はこのための技術開発と手法の有効性の検証を目標の一つとした。また、ダイコート法は基本的にリールツーリールの連続プロセスで用いられ、材料溶液を乾燥して膜を得る場合のシステムとしては一般に図 1.4.2 に示すような基材搬送部、前処理部、塗布部、乾燥部より構成される。基材保持用のリールに巻かれたファイバ状もしくはフィルム状の基材は順次プロセス領域へと送り出され、プロセス後のフィルムは別のリールに巻き取られる。この方式で基材に対して連続で加工を行うことで長尺の加工品が得られ、加工面積に対するプロセス領域の大きさをバッチプロセスと比較して小さくできる、プロセス前後の加工対象の取り回しが容易である、といった利点がある。こうした特徴が装置コストや材料・製品の移送コストの削減につながるため、リールツーリールシステムを構築するための周辺技術の検討は重要であり、熱処理システムなどの構築は成膜実験のためにも不可欠である。



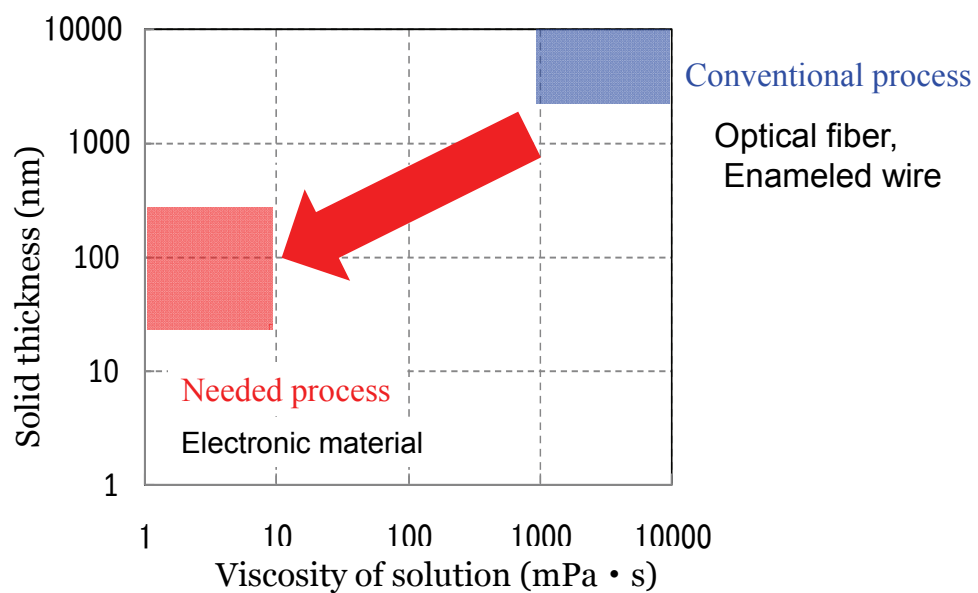


図 1.4.1 従来のダイコートと開発するダイコートのプロセス領域

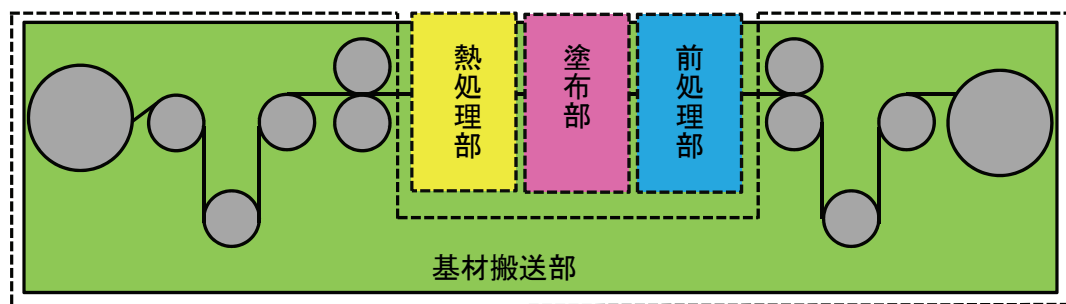


図 1.4.2 塗布、乾燥による成膜のリールツーリールシステム構成例

## 1.5 有機薄膜太陽電池の特長

太陽電池は発電において二酸化炭素が発生しないクリーンエネルギーとして注目されており、多くの材料、構成が研究されてきた。表 1.5.1 に各種有機太陽電池の特長を挙げる。無機系の太陽電池はシリコンや化合物半導体を用いて半導体プロセスを用いて作成され、太陽電池に対する需要が伸びる中、原料となるシリコンの供給に不安が持たれる。こうした背景から、電池材料の使用量が少ない薄膜型太陽電池の製造に関する研究・開発にスポットが当たっている。さらに有機薄膜太陽電池は、材料としてポリマー系半導体材料、フラーレンなどを用い、塗布プロセスによる作成可能であるため、製造コストをより抑えることができる。また、軽量性やフレキシブル性といった付加価値を付与しやすい特長をもつ<sup>7-18)</sup>。有機薄膜太陽電池の変換効率は徐々に向上しており、2012 年には 11.0%の効率が報告されている。これに伴って次世代の太陽電池として注目されるようになってきている。

表 1.5.1 各種太陽電池の特徴

種類	特徴
結晶シリコン	・無機系 ・製造エネルギー大 ・シリコン供給への不安 ・高効率
薄膜シリコン 薄膜化合物	・無機系 ・結晶と比較して低コスト、 必要材料量小
有機薄膜 色素増感	・有機系 ・無機系と比較して低コスト、 製造エネルギー小 ・効率、耐久性に課題

## 1.6 ダイコート手法による有機薄膜太陽電池向け薄膜形成の検討

ダイコート成膜を適用する電子デバイスとして、有機薄膜太陽電池を検討した。有機薄膜太陽電池は比較的単純な薄膜の積層構造によって作成可能であり、スピコートなどによるバッチプロセスの他、低コストで形成のための成膜技術として、インクジェット印刷<sup>19-23)</sup>、グラビア印刷<sup>24-26)</sup>、スクリーン印刷<sup>27)</sup>、スプレーコート<sup>28-34)</sup>、スロットダイコーティング<sup>35,36)</sup>、ブラシプリント<sup>37)</sup>などの手法が研究されている。また、これらを用いた Roll to Roll での素子作成についても数十 cm/min～数 m/min での成膜などが報告されている<sup>38-49)</sup>。本研究では、有機薄膜太陽電池の形成においてスピコート法による塗布成膜が行われている工程をダイコート法による成膜に置き換えることを試みた。ダイコート法を適用し形成の実証を目指す有機薄膜太陽電池の構成概略を図 1.6.1 に示す。発電領域は、光透過性のある基板、透明電極層、正孔注入層、バルクヘテロ活性層、裏面電極の積層構造となっている。発電時、まず透明電極側より入射した光が活性層で吸収され、光励起によって励起子が発生する。pn 接合の界面へと拡散して電荷が解離した後、正孔と電子が両面の電極層へと導かれる。

本研究では基板として表面に透明導電膜である Indium tin oxide (ITO) が成膜された平板基材を用いた。形成する太陽電池の受光面は基材、平板基材の表裏 2 面のうち ITO が形成されている面に順に成膜を行っていき、最後にアルミの裏面電極を成膜する。そのため、受光面側に位置する基材には可視光域の透過性が求められる。よって、基材としては石英ガラスや Polyethylene terephthalate (PET) などを用いる。特にそのフレキシブル性から PET 基材を選択した。具体的な素子形成の手順として、まず基材上の ITO については、必要に応じてパターニングの処理を施す。この基材に対して塗布成膜により正孔注入層となる poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)層を形成し、さらにこれに積層して活性層の塗布成膜を行う。いずれの塗布形成層も、必要に応じて溶媒を用いた拭き取りによりパターニングの処理が施される。活性層は p 型有機半導体の Regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型有機半導体の [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM)を混合して成膜し、P3HT および PCBM はナノレベルで相分離したバルクヘテロ構造となっている。P3HT と PCBM はそれぞれ p 型、n 型半導体として代表的かつ入手しやすい材料で、有機薄膜太陽電池等に広く用いられる。前者についてはダイコート法でもその発現が期待できる塗布による配向および移動度の向上についても報告されている<sup>50)</sup>。塗布成膜の後、裏面電極の Al 層を蒸着にて積層形成する。以上の工程のうち塗布成膜層について、新規に成膜機構を開発した密閉型ダイコートによる成膜を行うことを試みた<sup>3,4)</sup>。また同時に塗布成膜にスピコートを用いた素子も作成し、性能を比較することでダイコート法の実用の可能性について検証した。

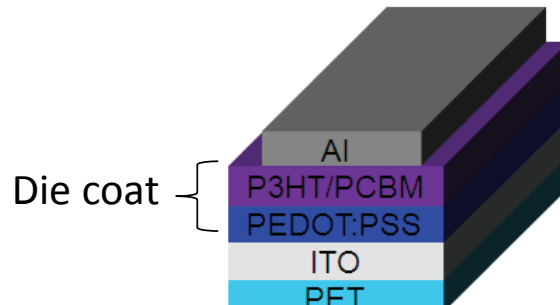


図 1.6.1 太陽電池の膜積層構造とダイコート手法の適用箇所

## 1.7 目的

以上を踏まえ、本研究は下記の目的のために実施された。

- ・集積による平面デバイス化を視野にいたった繊維状基材の加工を目指し、繊維状基材表面への塗布成膜による薄膜の高速・連続形成技術を開発する。

- ・成膜手法として密閉型ダイコート法を用いる。成膜の実現のためには従来の密閉型ダイコート手法では実績のない液種、形成後膜厚の成膜が必須となる。対象とする基材長さ方向での厚さ変動はおよそ $\pm 5 \mu\text{m}$ であり、これは目標とする塗膜厚数十 $\mu\text{m}$ 以下、乾燥後膜厚数百 nm 以下を精度よく実現するには無視できない。これを解決するため、新規の塗布制御機構を含む成膜プロセスを開発し、膜厚制御の精度を確認する。

- ・成膜の対象とする薄膜は有機薄膜太陽電池の正孔注入層およびバルクヘテロ活性層とし、これらの形成によって電子デバイスへの成膜手法の適用を実証する。また、密閉型ダイコート法はこれらの材料を対象とした現行の塗布成膜( $\sim 1 \text{ m/min}$ 程度)と比較して高速成膜に有利であると考えられ、熱処理工程などとあわせて数十  $\text{m/min}$ での高速塗布についても検証する。

- ・低コストでの電子デバイス形成の可能性を示すため、塗布成膜機構をコアとして基材搬送、基材前処理、熱処理リールツーリール成膜プロセスを構築する。

## 第2章 ダイコート法のプロセス領域拡大検討

### 2.1 塗布ヘッドの構成

ダイコート法ではダイスと呼ばれる部品の中で基材表面に溶液を付着させ、基材表面に塗膜を形成する。この方式を用いてリボン状の基材の片面に対して材料液の塗膜を形成する塗布ヘッドの基本構成を図 2.1.1 に示す。リボン状の長尺基材を連続的に移送しながら、その一方の表面にテーパ部を持つ空洞(キャビティ)を有する塗布ダイを所定の間隔において塗布面と対向する位置に配している。キャビティ内へは基材導入部とは別入り口から材料溶液を供給する密閉型とし、キャビティ内で基材表面に溶液を付着させる。この塗布ヘッド部分はその構造や溶液供給量により塗膜厚を決定するため、塗布プロセスにおいて最も重要な部分となる。低粘度溶液を用いた成膜において、安定かつ精密な塗布を実現するために、理想的な条件をシミュレーションした。

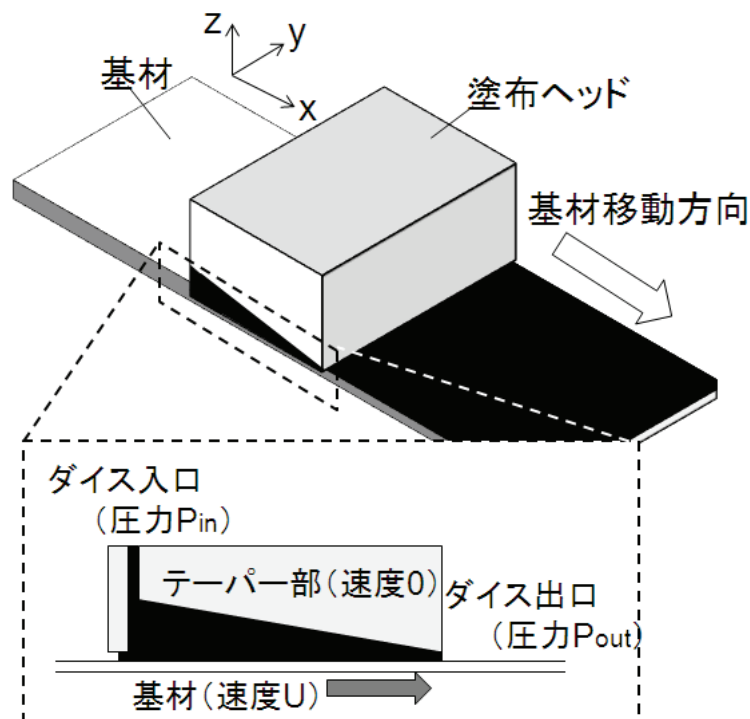


図 2.1.1 片面塗布のための塗布ヘッドの基本構成

## 2.2 ダイスイ上流側での溶液挙動と条件

塗工においてはまず溶液供給圧の安定化が求められる。供給圧はダイの基材搬送上流側の気液界面の挙動に影響し、適正な時は気液界面がダイス内に安定的に存在するが、供給過多のときは溶液の溢れ、供給過少のときはダイス内への空気の巻き込みによりそれぞれ塗膜に乱れが生ずる。適正領域は溶液供給圧によるポアズイユ流と基材走行に伴うクウェット流の均衡およびダイス上流端における気液界面の保持条件から次式で与えられる<sup>51,52)</sup>。

$$6\mu UL_d / h_d^2 - \sigma(1+\cos\phi) / h_d \leq P_{in} \leq 6\mu UL_d / h_d^2 + \sigma(1-\cos\phi) / h_d \quad (2.2.1)$$

ここで $\mu$ は溶液粘度、 $\sigma$ は溶液の表面張力、 $\phi$ は溶液と基材における前進接触角、 $L_d$ は上流側平坦部の長さ、 $h_d$ は上流側におけるギャップをそれぞれあらわす。図 2.1.1 に溶液の粘度 0.9 mPa・s、上流側ギャップ 200  $\mu$ m、出口ギャップ 50  $\mu$ m、材料液の表面張力を 20 mN/m、材料液の基材表面に対する前進接触角を 100° としたときの基材線速 5 m/min、10 m/min、20 m/min での適正条件の解析結果を例示する。図から圧力に対応した塗膜厚範囲があり、高速化にともない圧力に対する膜厚の変動が鈍くなっていき、基材線速が高くなるにつれて制御範囲は狭まっていく。そのため、目標の塗布条件に合わせた長さの上流平坦部を持つダイスを使用する必要がある。実際の塗布を想定した本図の条件で $\mu$ m レベルでの塗膜厚制御を行うためには、いずれの速度において圧力変動を数 10 Pa 程度に抑える必要があることがわかった。これを実現するため、溶液搬送装置として低圧対応のレギュレータ(日本アスコ, 電空レギュレータ 833-354 0 010 40)を導入し、装置において 10 Pa オーダーでの調整を可能とした。

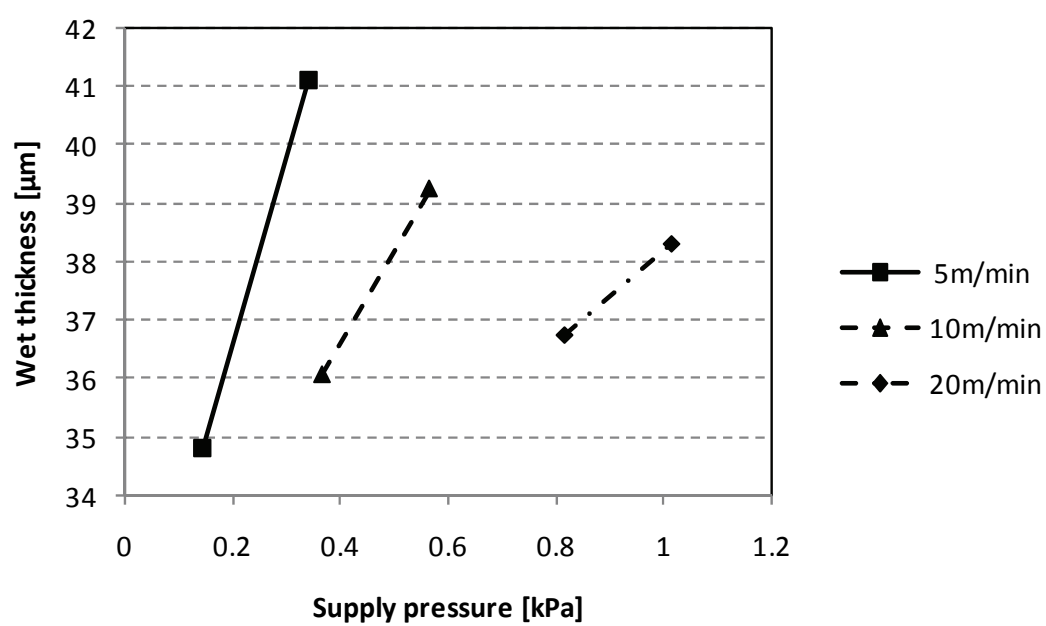


図 2.2.1 ダイス上流端における気液界面の保持条件の解析結果

## 2.3 塗膜形成部のモデル解析

基材表面に形成される塗膜の厚さは基材による溶液の持ち出し量、すなわちダイス出口境界での溶液の総流量から求められる。この流量を知るためにダイス内における溶液の流れを解析した。解析に用いた塗布ヘッドのモデルを図 2.3.1 に示す。溶液を塗布するダイス部品の基本構成は 2.1 にて記したものと同一である。塗布ダイスには塗膜の材料となる溶液が供給される経路が設けられており、基材表面に向けて開放されたキャビティへとつながっている。キャビティは塗膜厚を機械的に決定するために基材進行方向に向かうにつれて狭くなるいわゆるテーパ形状を成している。連続的に搬送される長尺のリボン状基材はステージダイおよびこれに対向して配置された塗布ダイの間に位置し、搬送時の張力などを利用してステージの表面に押し当てられながらこれに沿う軌道を進行する。基材出口側のテーパ端(キャビティ終端)と基材表面とのギャップの大きさに応じた量の溶液が基材表面に付着して持ち出され、塗膜が形成される。

図 2.3.1 において  $y$  方向への流れはないものとし、各パラメータは  $x$  方向すなわち基材進行方向にのみ変化するものとする。境界条件はダイス内壁面で速度 0、基材表面で速度  $U$ 、入口圧(溶液供給圧) $P_{in}$ 、出口圧  $P_{out}$  とし、流体は非圧縮、定常なニュートン流としたとき、塗布厚  $t$ 、ダイス内の圧力分布  $P_x$  はそれぞれ次式で与えられる<sup>53~55)</sup>。

$$t = \frac{h_{in}h_{out}}{h_{in} + h_{out}} \left[ \frac{1 - (P_{out} - P_{in})h_{in}h_{out}}{6\mu LV} \right] \quad (2.3.1)$$

$$P_x = \frac{1}{h_x^2(h_{in} + h_{out})} [6\mu Vx(h_{in} - h_{out})(L - x) + P_{in}h_{in}^2(L - x)(h_x + h_{out}) + P_{out}h_{out}^2x(h_x + h_{in})] \quad (2.3.2)$$

ここで  $\mu$  は溶液粘度、 $L$  はテーパ長、 $U$  は線速、 $h_{in}$ 、 $h_{out}$  はキャビティ入口、出口のギャップ、 $h_x$  は位置  $x$  におけるギャップ( $h_x = h_{in} + (h_{out} - h_{in})x/L$ )をそれぞれあらわす。式(2.3.1)に従った塗布が行われるとすれば、塗膜厚はギャップやテーパ角といったダイス構造、および溶液の供給圧や線速といったプロセスパラメータにより決定されることがわかった。図 2.3.2 に塗布成膜時のダイス内溶液圧についての解析結果の一例を示す。解析は溶液として太陽電池の P3HT : PCBM 活性層の溶媒となり得るトルエンを考え、基材線速は 20 m/min とした。図のように線速一定のもとでは内圧と塗膜厚がギャップに対し一意的に変化し、これを利用して内圧をもとにギャップのモニタが可能となることが示唆された。



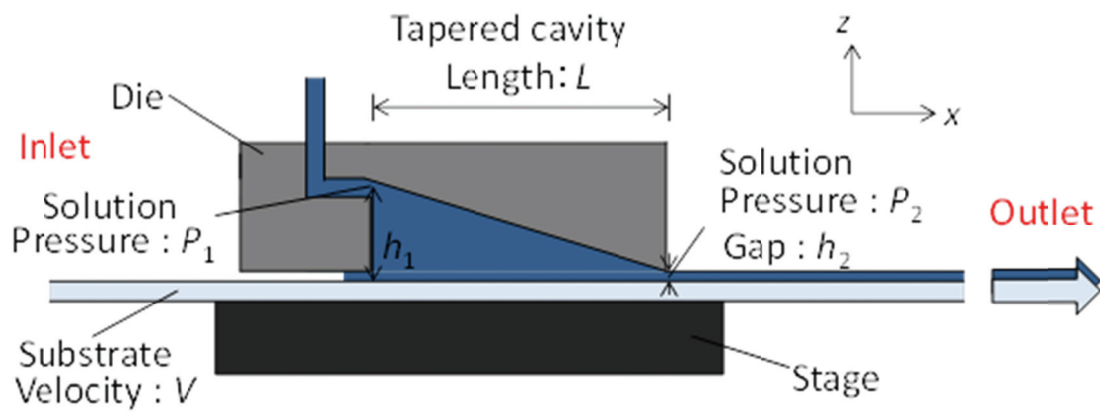


図 2.3.1 溶液流解析モデル

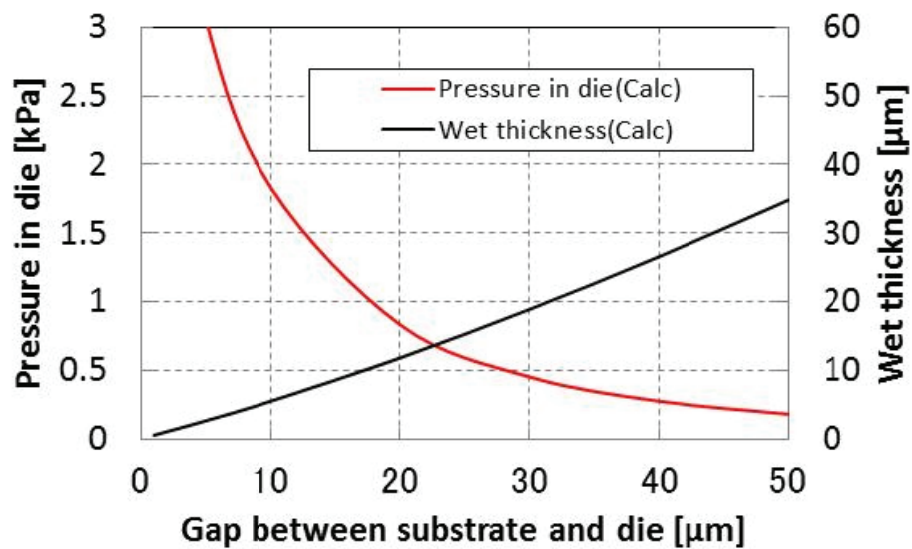


図 2.3.2 塗布モデルにおけるダイス内溶液圧の解析結果

## 2.4 解析結果検証実験

塗布モデルによる解析結果を検証するために、トルエンを塗布材料とした塗布実験を行った。図 2.4.1 に実験系を示す。基材として幅 10 mm、厚さ 100  $\mu\text{m}$  のリボン状 PET を用い、この基材を図のステージダイの表面に沿うように基材搬送装置にて連続的に搬送した。搬送条件は、基材線速 20 m/min、基材張力 1.0 N である。塗布ダイは基材を挟んでステージダイと対向するように設置した。塗布ダイ中のキャビティは図 2.3.2 の解析と同様の断面形状で作製した。キャビティの出口側から 3 mm の位置にはダイの外へと  $\phi 1.0$  mm の穴を開け、そこからテーパ端での溶液圧力を測定した。圧力測定時、テーパから圧力計(長野計器, KL-60-173)への管内は塗布溶液で満たしておく。塗布ダイは図中の y 軸に沿って手動で位置を変えられるよう一軸ステージに取り付けられており、塗布ダイ上面の y 軸方向の変位をレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)で確認した。塗布ダイの上面と、同じ塗布ダイの一部であるテーパ端の相対的な位置関係は常に一定であるため、レーザー変位計で測定される y 軸の変位がすなわちギャップの縮小、拡大値と考えられる。各ギャップ時の塗膜厚塗布後直後の塗膜厚さについても塗膜形成面側からもう一つのレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)で測定した。

ギャップを徐々に狭くしながら塗布成膜を行い、各ギャップ値における塗膜厚の変化を測定した結果を図 2.4.2 に示す。実験においては塗布ダイ出口端を基材表面に押し当てた位置をギャップ値 0 と定めた。図から、ダイと基材のギャップを狭くしていくにしたがって溶液の圧力が高まり、同時に塗膜厚が薄くなっていく様子が確認できた。狭ギャップ領域では実際の塗膜厚と計算値にはずれが見られ、解析式で考慮されていない要因があると考えられる。この要因としては例えば基材の厚さ変動の凹部で溶液が多く持ち出されてしまうことなどが考えられる。しかし、圧力値と膜厚の変化には確かな一意性が見られ、たとえば実験の塗布条件では膜厚 10  $\mu\text{m}$  程度以下でギャップ変化に対する溶圧力の応答性が高く、特に膜厚制御に有効と考えられる。

以上の結果より、モデル解析で可能性が示唆されたキャビティ内圧の制御によるギャップ制御について適切な装置構成を用いることで実現が可能であると判断した。

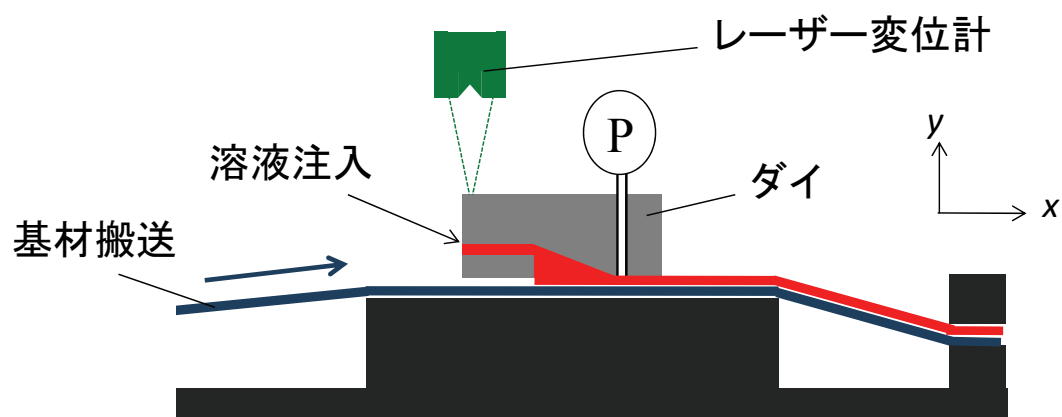


図 2.4.1 シミュレーション結果検証実験における装置構成

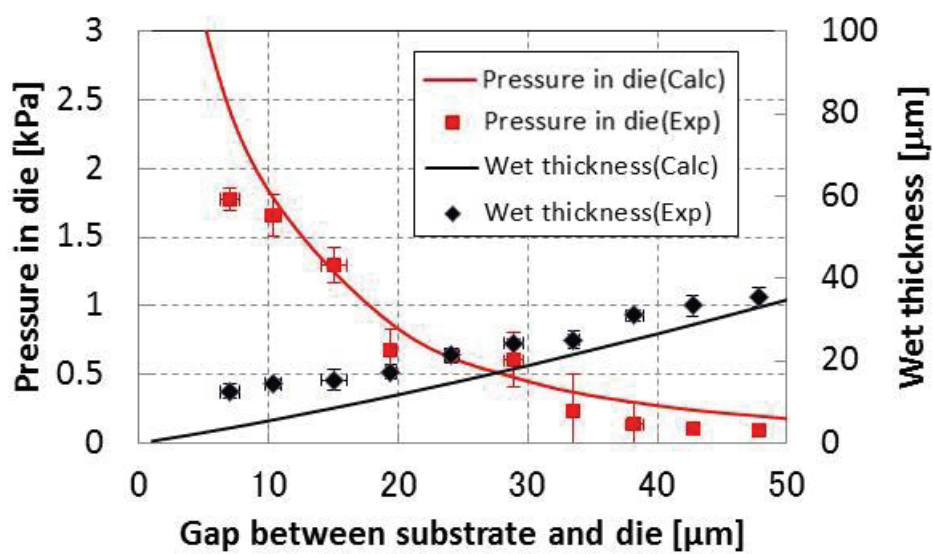


図 2.4.2 連続塗布成膜中のギャップ調整による塗膜厚の変化

## 第3章 高速、精密成膜の実現のための膜厚制御手法の開発

### 3.1 塗膜形成時のギャップ精密制御の必要性

2章で述べたように塗膜厚は溶液供給圧や線速などのプロセスパラメータ、および基材とダイスのギャップやテーパ角といったダイス構造により決定される。このうち供給圧はダイス上流側の平衡条件による制約を受けるため、塗布厚はダイス構造、特にギャップによって決まる。それゆえ膜厚の安定化のためにはギャップを一定に保持することが求められる。

ギャップは基本的には不変だが、PET 基材を用い、塗膜厚数十 $\mu\text{m}$  レベルの成膜を行う場合には問題が生じる。本研究で主に使用する PET 基材は市販のフィルム材を加工したものを想定しており、その厚さは  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  程度である。図 2.1.1 に示した工程で従来のダイコートを行う場合、基材の塗膜形成面と塗布ダイ終端のギャップはダイスの形状と基材の厚さによって決定される。ここで、基材の厚さが長さ方向で変動するとき、塗膜厚は一定とならない問題が生じる(図 3.1.1)。本研究で目指す塗膜厚数十 $\mu\text{m}$  以下、乾燥膜厚数百 nm 以下の成膜において、基材長さ方向での膜厚変動が数%以内に収まるような精度良い成膜を実現するためには基材厚の数 $\mu\text{m}$  単位での変動は無視できず、この問題を解消する必要がある。そこで、塗布ヘッドにギャップを積極的に制御する機構を取り入れることで対処することを考えた。

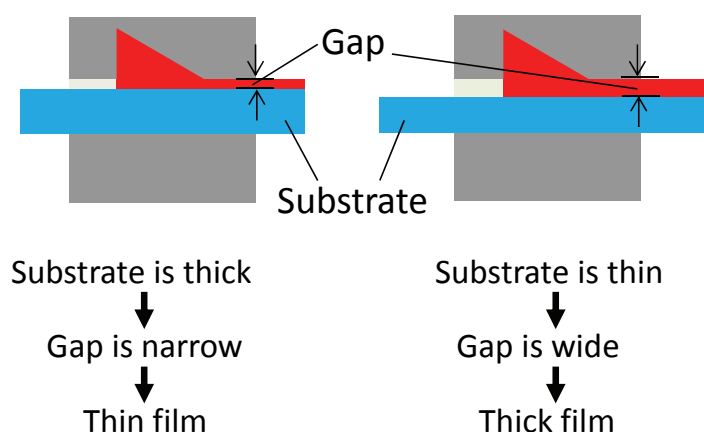


図 3.1.1 従来手法でのコーティングにおける膜厚への基材厚変動の影響

## 3.2 ギャップ制御機構の検討

膜厚制御のために、成膜対象となる基材の表面と塗布ダイス終端とのギャップを調整する。この際のダイスの動作として、基材の塗布面側と非塗布面側で分割されたダイスのそれぞれもしくは一方の位置を基材の厚さ変動に合わせて変動させる形を考えた。この塗布ヘッド部の構成例を図 3.2.1 に示す。溶液供給側に位置する塗布ダイと基材のパスラインを決定するステージダイは基材を挟み込むように対向して配置していて、ダイスの一方は成膜面と垂直な方向に可動する。このステージ側と溶液塗布側にパーツを分ける分割方式は、溶液流に影響を与えるキャビティ部のテーパ形状を維持したままギャップを変化させることを可能とする。そのため、シミュレーション検証の際にギャップ変更実験(図 2.4.1)を行ったダイスと同様のキャビティ形状を選択することで、圧力とギャップの対応を調べた実験結果をダイ駆動時の挙動制御に活用できる。

基材の厚さ変動に応じてギャップを変化させる方法としては、例えば塗布機構の前段で基材の厚さを検知し、この検出値から塗布部でのダイスの変位量を決定の後、駆動手段によってダイスを移動させるフィードバック方式も考えられる(図 2.4.1(a))。しかし、フィードバック制御においては基材厚の検出からダイス駆動までにタイムラグが生じる。そのため、基材長さ方向における厚さ検出範囲とそれに対応するギャップ制御範囲を一致させるには、例えば膜厚検出部からダイスまでの距離を十分確保するなどする必要がある。また、この場合には基材搬送速度に応じて膜厚検出と駆動制御の間隔を同期させる必要があるなど、複雑なものとなる。実際の連続成膜は数十  $\text{m/min}$  で行うことを想定しており、こうした高速の基材搬送では上記のような問題が顕著となる。また、実際の膜厚変動検出手段としては CCD での観察などが挙げられるが、検出精度の確保と画像処理の煩雑さが欠点となる。

これに対し、本研究ではダイス内の圧力を基準とするギャップ制御法を検討した。第 2 章で述べた通りダイス内の特定の箇所での材料液の圧力はギャップの値に一意に対応している。溶液圧はテーパ端に向かうほど高圧化し、そのプロファイルと圧力の総和は基材搬送速度やギャップに依存する。先の実験で示した通り、基材線速などを一定に保った状態でこの液圧を制御することでギャップ調整できるはずである。材料液の圧力を直接ダイスの動作に用いるために考案した構成を図 2.4.1(b)に示す。分割されたダイスの内、ステージダイを可動ダイとしている。ステージダイはエアによって摺動を抑えた低摺動シリンダ(CKD, LBC-05)によって一定の持ち上げ力を持って保持する。この時、ステージダイにはシリンダによる鉛直上向きの持ち上げ力と対向する力として、ステージダイの自重、搬送中の基材張力の鉛直方向の分解成分、キャビティ内の圧力溶液が基材に与える負荷をあわせたものが加わる。これらの力とシリンダによる持ち上げ力が釣り合う位置が自動的にステージダイの定常位置として決定される。従って、基材搬送条件およびシリンダによる

持ち上げ力を一定に値にしたとき、溶液の圧力が一定に保たれるようにステージダイが変位する。すなわち、基材の厚さが増してギャップが小さくなった際には溶液の圧力増加を解消するようにステージダイは自動的に下方へと移動し、また基材厚が減少し際にはステージダイは上方へと移動して、変化前と同じ溶液圧力、ギャップとなる位置に常に動作する。

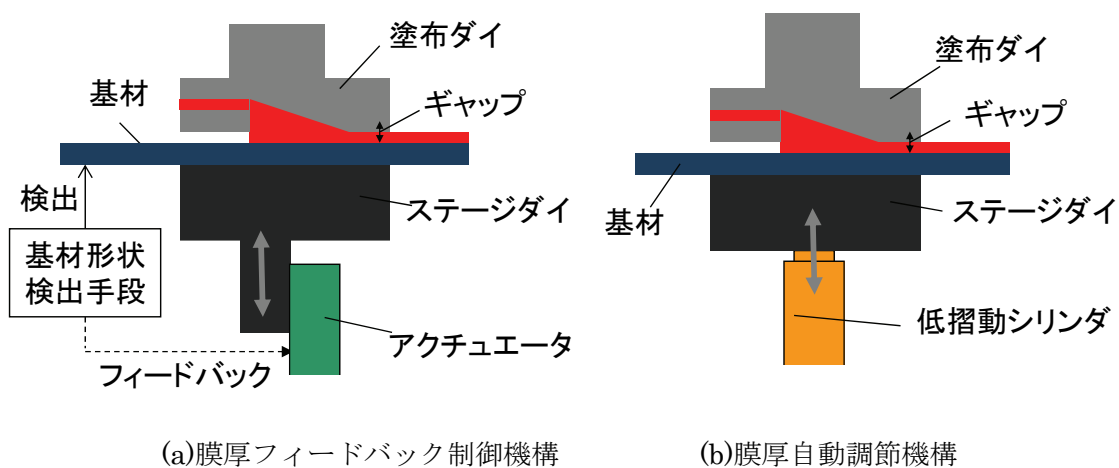


図 3.2.1 ギャップ調節機構の構成

### 3.3 ギャップ自動調整機構を適用した塗布ヘッドの作製

図 3.2.1(b)の構成でステージダイの持ち上げ力を制御することで、塗布中の基材厚によらずギャップ値を一定に保つことができると考えられ、こうした機構を持つ塗布ヘッドを作製した。具体的な装置の作製の中で考慮すべき点が複数あったため、これらについて記す。

まず、分割したダイスのうち駆動させるのは図 3.2.1(b)にあるようにステージダイであることが望ましい。塗布ダイスには、ダイス内部に材料液を送り込む必要があり、液供給は多くの場合は接続した管などから行う。配管の接続は塗布材料の圧送や揮発防止、大気との隔絶などのために行われるが、塗布ダイスを可動とした場合、この接続部から受ける応力がダイの動作の妨げとなる。そのため、精密なギャップ制御が困難となり、また配管の再接続の度にダイスの動作が変化する恐れがある。そこでダイスのうち溶液供給を行わないステージダイのみを可動ダイとすることで、ダイス終端のギャップは純粋に基材ガイド側ダイ部品の荷重、基材からガイド部が受ける荷重、および基材が塗布ダイス内の溶液圧力に応じて受ける荷重のみに依存して変動するようにした。装置構成によっては塗膜形成面が基材の鉛直下側となる場合もあるが、この場合も基材の上方に位置するステージ側のダイが変位するように構成する(図 3.3.1)ことでスムーズなギャップ調整が可能となる。

次に、ダイス部品の分割面の取り方についての改善を述べる。考案した手法でギャップ調整を行うためにはステージの上下動のために基材通過部以外(塗布を行わない部分)においても塗布ダイとステージダイが数 $\mu\text{m}$ の間隔をもつ必要がある。この隙間はダイス内部からの溶液漏れにつながりキャビティ内の液圧を減少させる。さらにギャップ調整の際にはこの隙間が開閉することとなり、溶液の漏れ量の変動が安定した塗布の妨げとなる。これを低減するためダイスの分割を検討し、その効果を検証した。図 3.3.2 に変更前後のダイスの分割を示す。図はダイス終端での基材進行方向の断面を表している。変更後のダイス図 3.3.2(b)において角度 $\theta$ が大きいほど上下のダイが膜厚方向に離れた時のダイス間隔  $w$  は小さくなり、ダイス内からの溶液漏れが抑制できるはずである。ただし、 $\theta = 90^\circ$  以上ではダイの上下動に支障が生じる。 $\theta = 0^\circ$  および  $\theta = 45^\circ$  で作成したダイそれぞれを用いて PEDOT:PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)による成膜を行った結果を図 3.3.3 に示す。分割面に角度をつけたダイスは角度無しのダイスと比べて同一の溶液供給圧でのギャップが大となり、キャビティ内での液圧の保持に寄与していることが確認できた。

以上のような改善により自動膜厚調整手段をもつ塗布ヘッドを完成させた。

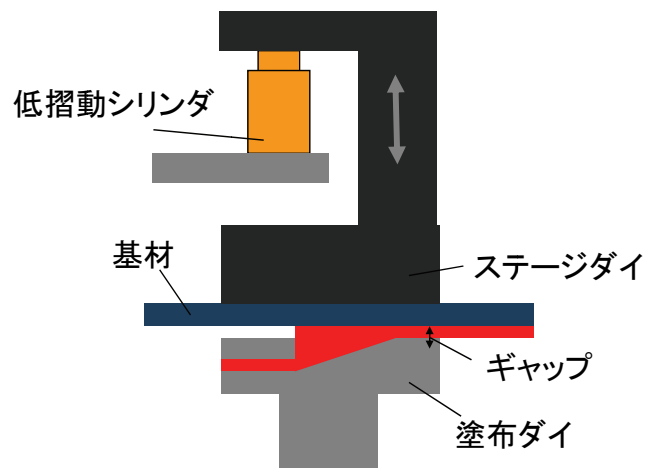


図 3.3.1 基材下面にて塗布成膜を行う場合の装置構成例

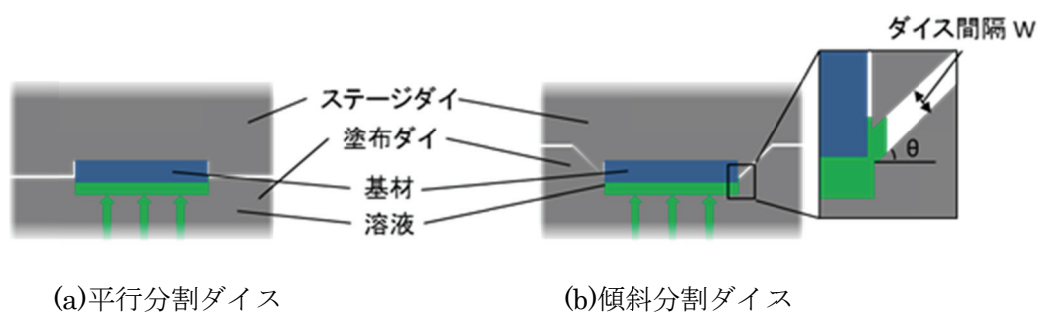


図 3.3.2 分割ダイスの基材進行方向断面形状概略



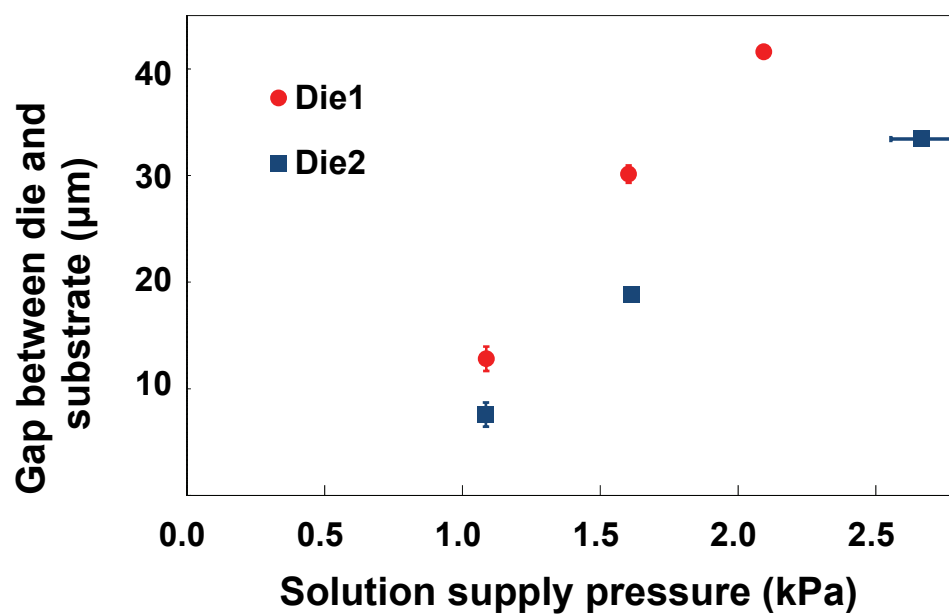


図 3.3.3 ダイス分割面の傾斜によるギャップ開口具合の変化

Die1:ダイス分割面の塗布面に対する傾斜  $45^{\circ}$  ,

Die2:ダイス分割面の塗布面に対する傾斜  $0^{\circ}$

### 3.4 膜厚自動調整機構の動作検証

膜厚自動調整機構を持たせた塗布ヘッドについて、ダイス位置のシリンダ推進力依存性を調べた結果を図3.4.1に示す。シリンダからの外力によりダイスの高さが調整されており、シリンダ推進力にて膜厚の調整が可能であることが確認できた。この応答性の傾きはダイの自重などによって変化する。

図3.4.2にシリンダによる浮上を行った状態でダイス内の溶液圧を変更した際の形成後膜厚の変化に関する実験結果を示す。液供給圧の高圧化にともないダイス位置が高くなっており、ダイス内の圧力が浮上力として機能していることが確認できた。ここで見られるダイス位置精度のばらつきはシリンダ出力に起因していると考えられ、2.2で導入したような微細な領域での圧力制御が可能なレギュレータなどを用いて改善可能である。

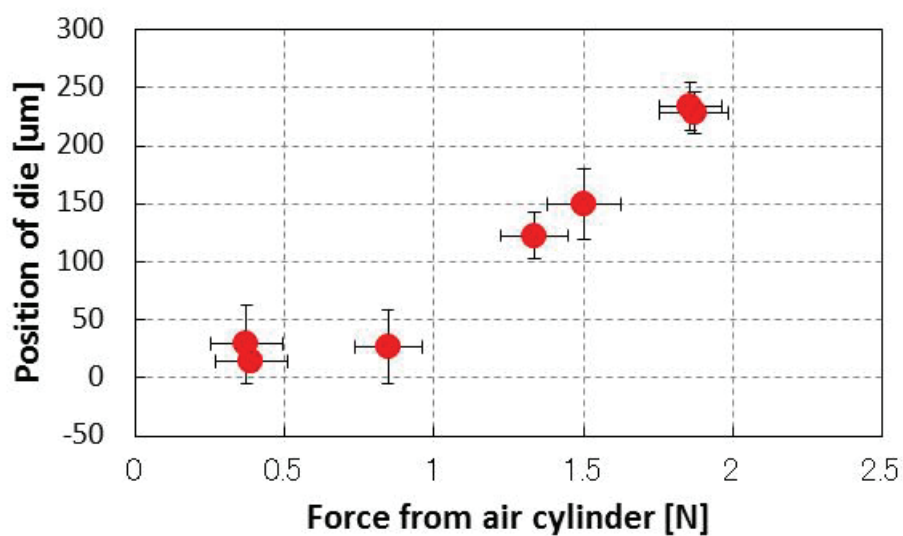


図 3.4.1 ダイス位置のシリンダ推力依存性

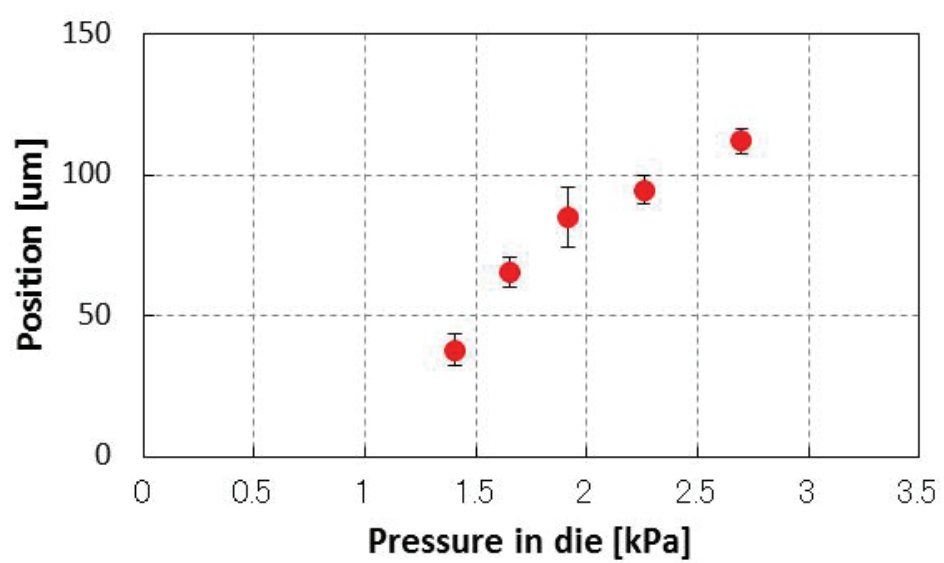


図 3.4.2 ダイス位置の溶液供給圧依存性

## 第4章 リールツーリール成膜装置の作製

### 4.1 リールツーリール成膜装置の構成概要

考案する長尺フレキシブル基材への塗布成膜技術について連続プロセス下での試験を行うためには図1.4.2に示したようなリールツーリールプロセスの構築が必要となる。そこで、成膜に関する一連の工程を一つのパッケージとしたリールツーリール成膜装置の製作を試みた。装置の製作にあたっては汎用性を持たせることを意識し、ITO層の無いPET基材への成膜や多層膜の形成も視野に入れて、広い成膜条件に対応可能なプロセスを目指した。

本研究で製作し薄膜成膜実験に用いたリールツーリール成膜装置について概略を図4.1.1に示す。装置は大きく基材搬送部、プロセス部、巻き返し部の3つに分かれている。基材は基材搬送装置によってリールから送り出され、プロセス部を通過した後、巻き返し部でリールに沿って進路を変え、再びプロセス部を通過して基材搬送装置で巻き取られる。プロセス部では主に基材前処理、溶液塗布による基材表面への塗膜形成、熱処理による溶媒除去を行う。本装置の構成はプロセス部を上下で二度通過する形となっており、省スペースで複数段のプロセス領域を確保しやすい。一般に単層膜のみで機能を発現するデバイスほとんどなく、デバイス形成には多層膜形成が必要となる可能性がある。作製した装置では前処理の後段に塗布成膜および熱処理の工程を四組連設けており、キャプスタンによる巻き返し前に二組、巻き返し後に二組、塗布成膜および乾燥の各装置を設けている。また、多段での装置使用の例として、高速成膜のために熱処理工程の有効長を拡大する際には、一層の塗布成膜に対して二段分の熱処理装置を動作させるなど、実験に応じて動作する装置を任意に選択可能である。

プロセス部はレギュレータ、加熱炉をはじめとする多数の機械装置によって構成するため、成膜を円滑に行うためにはそれらの動作を一括して制御する必要がある。そこで、プロセス部装置の制御系については制御部と呼ぶ一ヶ所のラックに集約し、溶液塗布、熱処理の出力が基材搬送の線速と同調した動作を行う機能も持たせた。制御部で操作するのは基材前処理の開始・停止、溶液塗布の開始・停止、塗膜厚および溶液供給圧のモニタ・調整、熱処理プロセスの開始・停止、塗膜厚データの収集、基材線速を基準とした塗布を行うかどうかの選択、各装置異常検出時の非常停止などである。

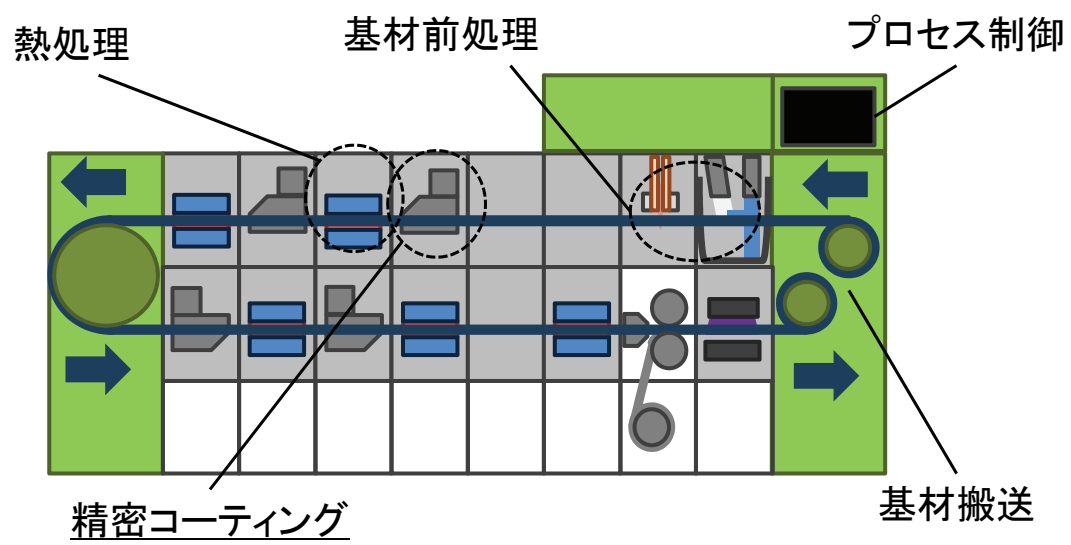


図 4.1.1 リールツーリール成膜装置構成概略

## 4.2 基材搬送部

基材搬送部は繊維状基材の巻き出し・巻き取り機構を備え、これら巻出しの後段から巻取りの前段に渡って一定のパスラインをもって基材を搬送する装置である。装置の仕様決定にあたり、密閉型ダイコーティングによる塗布プロセスについて実際の産業的な電子デバイス製造に有効な形で連続的動作の実証、課題抽出が行えるよう、汎用性を考慮した上で産業用に近い形態で検討した。

基材搬送部は図 4.2.1 に示すように基材巻出し部、巻き返し部、巻き取り部により構成しており、基材線速(1~200 m/min)、張力(1~10 N)を制御しながら断面が円状のファイバ材料( $\phi$  125  $\mu$ m)および幅 2 mm、5 mm、10 mm、20 mm のテープ状フレキシブル基材を連続的に搬送することを可能とした。基材を掛ける各部のローラーは直径 200 mm 以上とし、フレキシブル基材上の ITO 層や成膜後の薄膜に過度の曲げを加えないようにした。多品種の基材への対応は、線材およびテープ材の形状に合わせて各部ローラーを交換、もしくは同一ローラー内に設けた形状の異なる溝から適するものを選択して基材を仕掛けることで可能とした。また、巻き出し・巻き取り部を同一の筐体に収め 4.1 に記したように巻き返し部(キャプスタン)での折り返しを行ってプロセス部を上下 2 段に配置し、装置全体の省スペース化を図った点にも特徴を持つ。また、基材線速信号についてはアナログ出力を可能とし、塗布成膜および熱処理プロセスにおいてこの信号を用いて各装置の動作と基材線速とを連動させた。

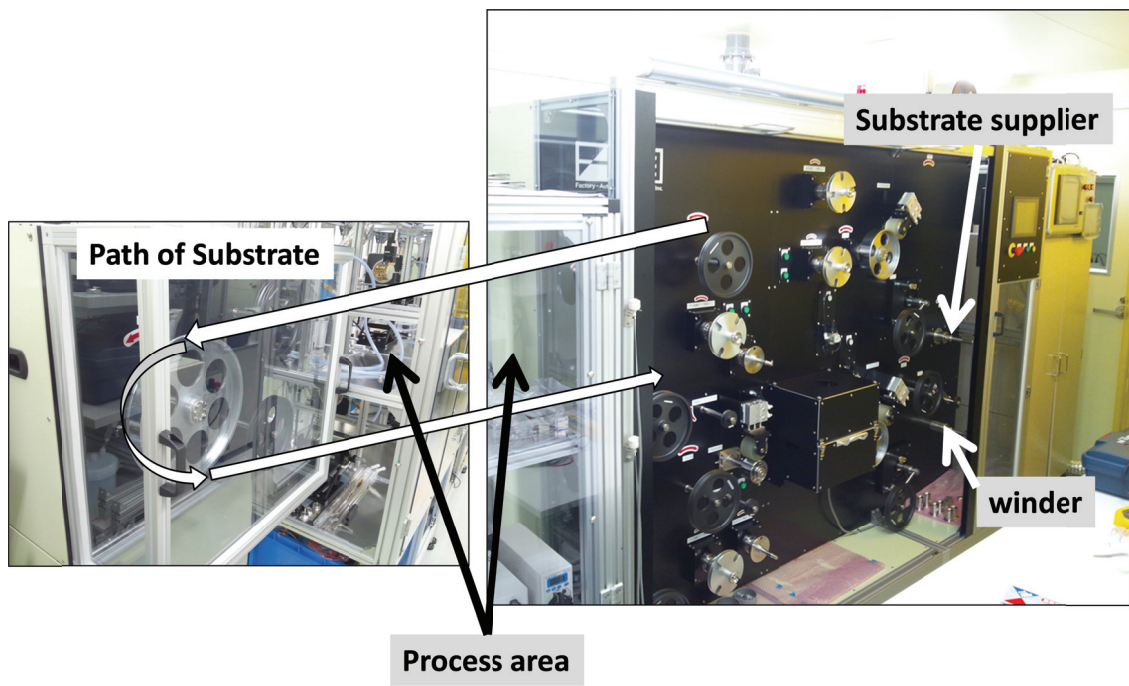


图 4.2.1 基材搬送装置

### 4.3 基材前処理部

基材前処理部では基材表面の洗浄、基材表面の親水化を順に行う。このための装置として基材表面のパーティクルの除去を目的とする流水式洗浄機(本多電子, W-357-1MPD)、基材表面の親水性向上を目的とした大気圧プラズマ照射装置(平行流型プラズマヘッド、東京ハイパワー、高周波電源 RF50-450)、を導入した(図 4.3.1)。

親水化処理に用いた平行流型プラズマヘッドの概略を図 4.3.2 に示す。ヘッド(Al 電極)は幅 30 mm、スリットは幅 2 mm とし、電極にはマッチングボックス(MB) (東京ハイパワー, MB-300)を介して高周波電源(東京ハイパワー, RF50-450)を接続した。スリット部に導入するガスには酸素を 1%混合したアルゴンを用いた。図 4.3.3 にガス流量、RF 出力、基材速度を変更しながらプラズマを照射した幅 5mm のリボン状 PET 基材のプラズマ照射面における水接触角の測定結果を示す。接触角は未照射で 80° 程度であるのに対し、プラズマ照射によりおよそ 20° ～40° に低減しており、均一な塗工に寄与する改善を確認することができた。例として本工程を PEDOT:PSS 水分散液に適用することでより平滑な塗膜を得ることができる。ただし、基材表面親水化の効果は照射強度と、装置の基材搬送速度によって決定するプラズマ照射時間に依存して変化する。基材線速を 10 m/min から 50 m/min まで高速化すると、これに従って効果の低下が見られ、成膜速度によっては電源の高出力化や処理長の延長などが必要と考えられる。また、親水化の効果は図 4.3.4 に示すように数日で劣化するので塗工直前での処理が望ましいが、作製するリールツーリール成膜においては親水化処理の後速やかに塗布部へ導かれるため、この劣化はほとんど影響しない。



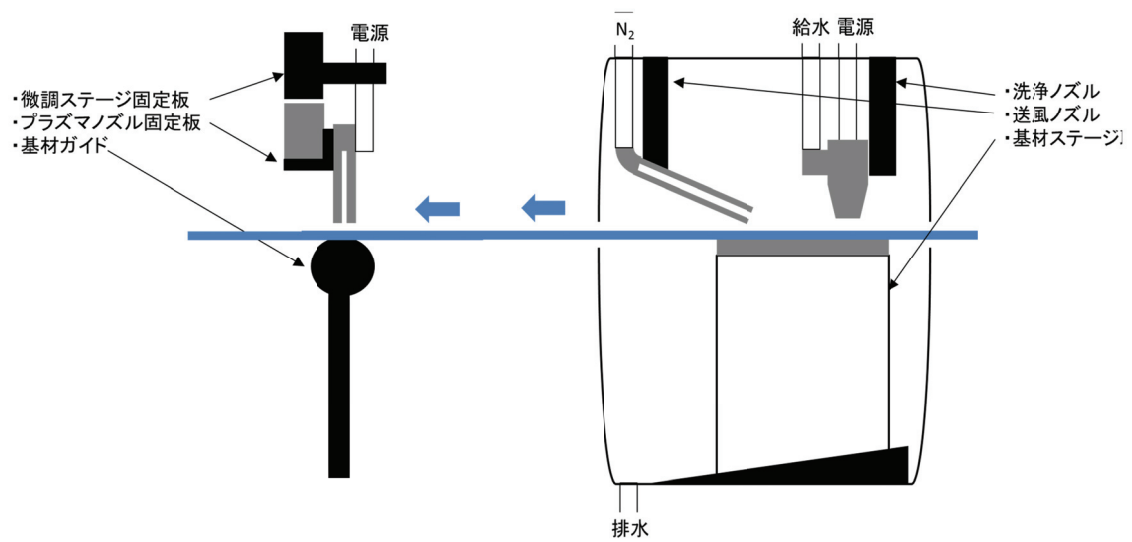


図 4.3.1 基材前処理部構成概要

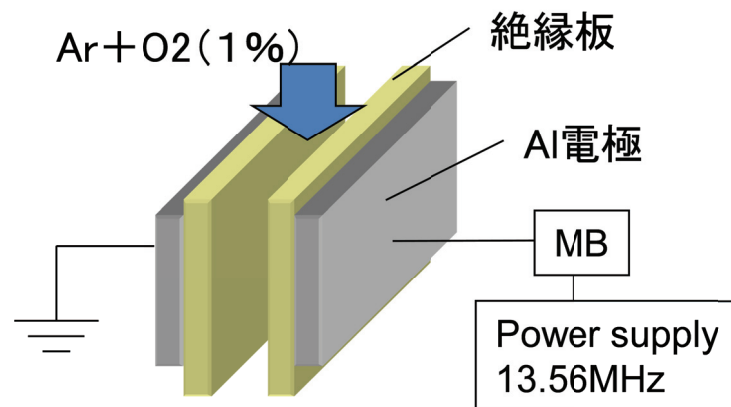


図 4.3. 平行流型プラズマヘッド概略

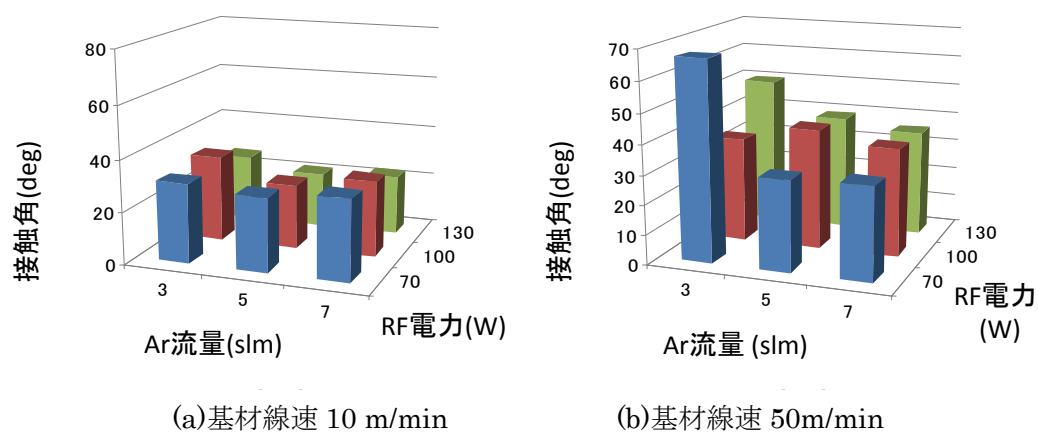


図 4.3.3 プラズマ処理による基材表面の親水化

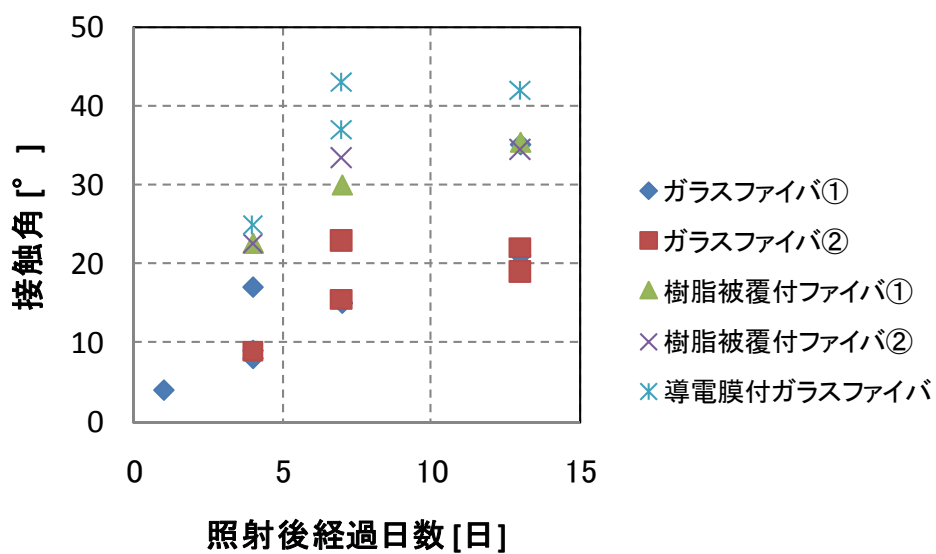


図 4.3.4 種々の基材における時間経過による親水化効果の減衰

## 4.4 熱処理部

熱処理部は高温雰囲気および材料の直接加熱により塗膜の乾燥、固形化を促す部分である。塗布溶液の予備加熱と塗膜形成後基材の雰囲気加熱で構成した。

図 4.4.1 に、熱処理部の概略を示す。予備加熱は塗布ダイのキャビティ内で材料溶液を加熱するもので、熱源としてカートリッジヒータ(ミスミ, MCHK:  $\phi 6\text{mm} \times \text{L}50\text{ mm}$ , 100 V 100 W)を用いた。ヒーターは固定具により塗布ダイ上面に固定されている。予備加熱の温度は溶液圧力による塗膜厚制御の妨げとならないように溶媒の沸点以下に設定した。このとき、設定温度は加熱による塗布材料の特性変化を考慮した値とする必要がある。このキャビティ内での予備加熱は塗布前の溶液温度を一定に保つことから塗膜厚制御の精度を向上させる効果も持つと考えられる。予備加熱による温度管理の無い状態では材料溶液の粘度が温度に依存して変化し、式(2.3.1)の塗膜厚  $t$  と溶液圧力  $P$  の相関が一意的なものではなくなるため、溶液圧力を基準とした塗膜厚の制御が困難となるからである。

熱風による加熱はダイにより基材に塗布された溶液の溶媒を蒸発させ、固体の薄膜を得るために用いる他、成膜後の薄膜に対してアニール処理を行う際にも用いることができる。熱源として、図 4.4.2 に示すライン加熱用の赤外線ゴールドイメージ炉(アルバック理工, RHL-P68C)およびコントローラ(アルバック理工, TPC5000-62-1)を用いた。この炉の中央に石英ガラス管(長さ 500 mm、内径 21 mm)を配置した。基材のパスラインを石英管で覆うことで溶剤等のランプへの付着を防ぐ。石英管のさらに内側にはサセプタを配置してランプより放射される近赤外線を吸収させた。サセプタにはカーボン製の筒を用い、石英管内で IR 加熱炉の加熱有効長の中央に位置するよう配置した。基材はこのカーボン筒の中心を通過する。ガラス管の基材導入側からは窒素などの不活性ガスを導入する。熱処理時、まず IR 炉からの赤外線によってカーボンサセプタが加熱され、サセプタからの伝熱により管内に流れるガスが加熱される。この熱風中を基材が通過することで、基材および塗膜が熱を受け、塗膜表面から溶媒が蒸発する。また不活性ガスの導入は基材への伝熱の他にカーボンサセプタの劣化防止の役割も持つ。

本研究では基材としてフレキシブル性と光透過性を考慮して PET 基材を用いており、その耐熱温度は約 150℃である。R to R 装置による搬送下でこの温度を超えると基材の変形が始まり、長さ方向で受けている張力によって引き伸ばされ最終的には断裂してしまうため、これを考慮した出力設定が必要である。

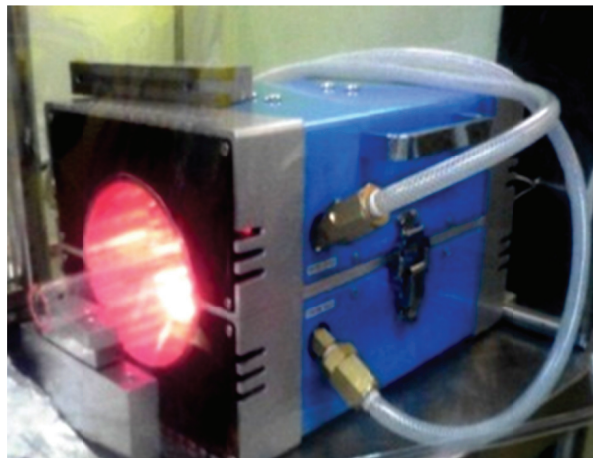
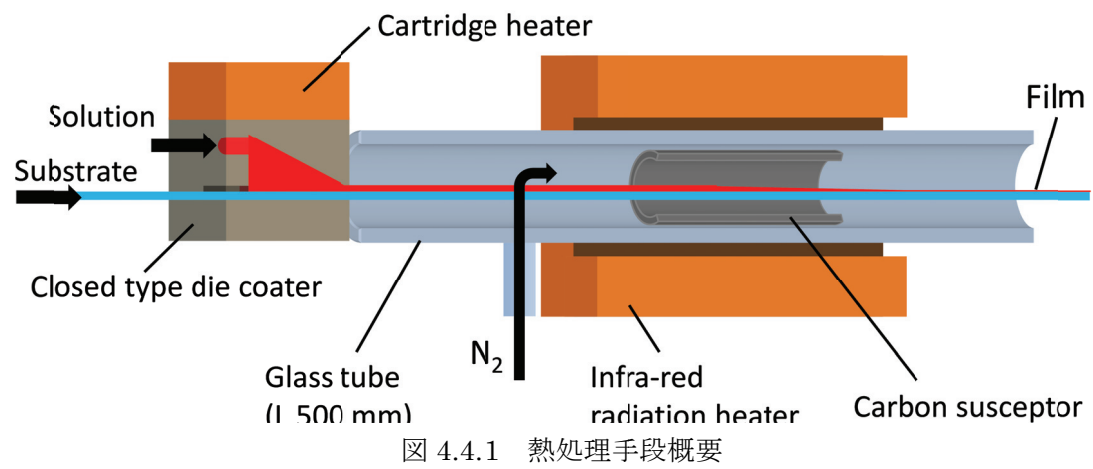


図 4.4.2 赤外線ゴールドイメージ炉

4.1 に記したように成膜装置内には、熱風による熱処理部を溶液塗布部と対を成すように 4 組設けている。これらの熱処理部はそれぞれ塗布部と独立して使用することが可能であり、例えば乾燥のための熱処理を 2 段階で行うことや、乾燥後の薄膜について次段の熱処理を用いてアニール処理することなどが可能である。図 4.4.3 に、熱風による加熱を 2 段用いた場合の PET 基材の加熱条件を示す。ここで、各段の構成は先に記した IR 炉を熱源とする一式であり、一段目の熱処理部と二段目の熱処理部は約 1m 離れて設置した。図中の△シンボルは幅 5 mm、厚さ 125  $\mu\text{m}$  の ITO/PET 基材が軟化を開始する条件である。ガラス管内への窒素ガス導入は 12 L/min とした。炉内ガス温度は基材パスライン上の赤外線加熱炉の加熱長終端部で熱電対によって測定した値である。基材搬送を行いながらの温度測定は困難であったため、基材が変形を開始した時点で加熱炉出力を記録し、この炉出力で別途温度測定を行った。実験の結果、本構成を用いて基材速度 50 m/min までの各線速で基材が断線することなく加熱を行える適切な炉内ガス温度(加熱炉出力)が判明した。次に、図 4.4.3 中に PEDOT:PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)を塗布溶液とした膜を行った際の加熱処理のデータを示す。PEDOT:PSS を選定したのは使用する塗布材料の中で特に熱処理にエネルギーを必要とする水系の溶液であり、この乾燥が可能であれば多くの有機溶剤を溶媒とする溶液の溶工が可能である。基材には△シンボルと同様の ITO/PET を用い、乾燥後の膜厚が約 100 nm となるように PEDOT:PSS 水分散液を塗布した。結果、熱処理部を二段通過させ、一段目のガス温度を図 4.4.3 中の○シンボル、二段目のガス温度を同図中の□シンボルの値としたとき、コーティング層が十分に乾燥する状態が得られた。PEDOT:PSS 塗布実験では基材上に溶液が塗布されており、溶液による熱の吸収があるため、各線速で基材が変形することなく搬送可能な雰囲気ガス温度は基材のみの場合と比較して高温であると考えられる。しかし、溶液の供給が途切れるなどした場合の基材の断線防止を考えると、雰囲気ガス温度は図の△で示した温度で示した以下であることが望ましい。図に示した PEDOT:PSS 水分散液の熱処理条件は基材のみの加熱搬送においても断線を招くことのない条件に該当する熱処理であり、こうした安定条件の下で基材線速 50 m/min での熱処理が十分可能であることが示された。ただし、現状の装置構成では多段の熱処理を行った場合熱処理部間の雰囲気制御が十分に行われておらず、乾燥中の膜が大気にさらされることで酸化などを伴う可能性がある。そのため、デバイス作成への利用を前提とした成膜では 1 段の加熱部で熱処理が可能な基材線速を調べてこの線速で薄膜を形成した。

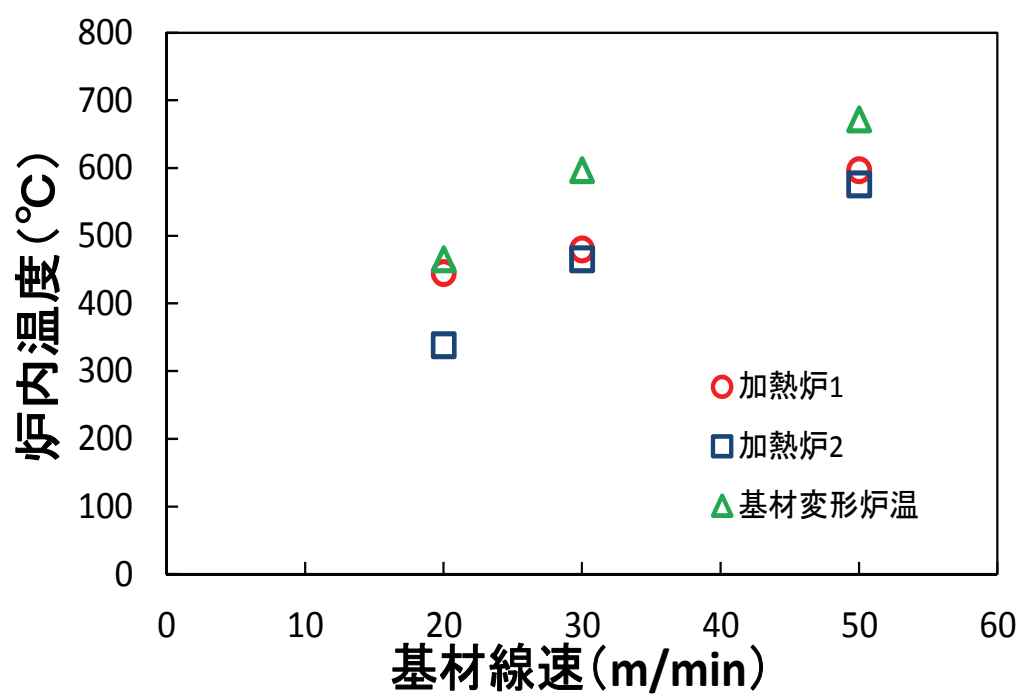


図 4.4.3 ITO/PET 基材及び PEDOT:PSS 成膜基材の熱処理実験

## 第5章 有機薄膜太陽電池向け材料のダイコート成膜

### 5.1 ITO/PET 長尺基材の表面観察

本研究ではダイコート成膜の対象とする電子デバイス向け薄膜として有機薄膜太陽電池の正孔注入層およびバルクヘテロ活性層を選択した。これらの層について実際の電池構造の中で機能することを確認する。こために図 1.6.1 で示したような積層構造を作成し、この作成過程でのダイコート成膜手法の有効性、および作成したデバイスの特性を評価した。成膜の手順として、まず ITO/PET 基材の ITO 表面に正孔注入層である PEDOT:PSS 層を形成し、次いでこの PEDOT:PSS 層の表面に P3HT:PCBM 層を形成する。

ダイコート成膜の一層目を行うこととなる ITO/PET 基材の表面状態について評価した。使用する ITO/PET 基材はフィルム状の PET(厚さ  $100 \pm 5 \mu\text{m}$ )の表面に ITO 膜を形成したもの(帝人化成,  $500\Omega/\square$ 規格サンプル品)を材料とし、幅 5 mm のスリット加工を施したものである。塗膜乾燥後の各ダイコート層の膜厚が数百 nm 以下となることから、基材表面の ITO 層の平坦性が形成後のデバイス特性に大きく影響する可能性がある。そこで、幅 5 mm のスリット加工を施した ITO/PET 基材の表面状態について観察した。図 5.1.1 に走査型電子顕微鏡(SEM) (日立, S-4800)による観察画像を示す。図で、基材の長さ方向全てにおいて基材端から幅 10  $\mu\text{m}$  程度の範囲には ITO 層にクラックが見られる。基材幅方向全面にわたる観察の結果、こうしたクラックは基材端部のみに存在することがわかった。これは ITO 層が製膜された状態の基材をフィルムから幅 5mm のリボン井にスリットする工程で生じたものと考えられる。スリット加工が鋭い刃などで行われる場合には切断部の ITO がダメージを受けることとなる。デバイス形成のための成膜では、クラックによる影響を避けるために基材長端部端部 1mm~1.5mm の ITO 層は事前にエッチングによって除去することとした。

次に、基材中央付近の ITO 層表面についての原子間力顕微鏡(AFM) (SII ナノテクノロジー, L-Trace)による観察を行った。結果を図 5.1.2 に示す。観察前の基材には後述のデバイス形成実験と同様の洗浄(2-プロパノール、アセトンによる超音波洗浄)を施し、洗浄後の状態での表面粗さを確認した。結果、基材の表面粗さ Ra は約 2.4 nm であり、ITO 層表面に成膜する PEDOT:PSS 層の厚さ約 150 nm に対して十分小さな値であることがわかった。以上の観察結果から、本基材をスリットにより表面の乱れた基材端をエッチング処理することでデバイス試作に十分利用可能であると判断した。

使用する ITO/PET 基材についてレーザー変位計(キーエンス, LK-H008W, LK-G5000)を用いて厚さを測定した結果、長さ方向で約  $\pm 5 \mu\text{m}$  の変動をもつことがわかった。この変動は成膜時の塗膜厚数十  $\mu\text{m}$  を誤差数%で制御するにか無視できないものである。

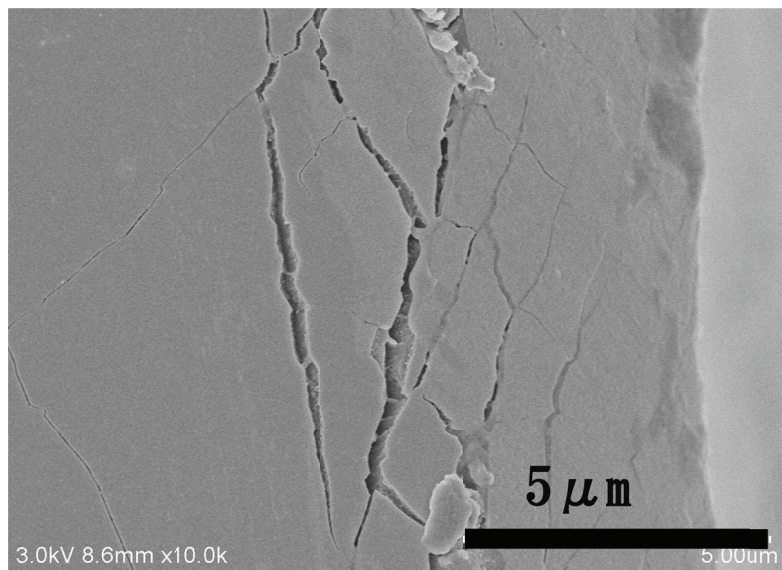


図 5.1.1 長尺基材表面 ITO の観察画像(基材端部)

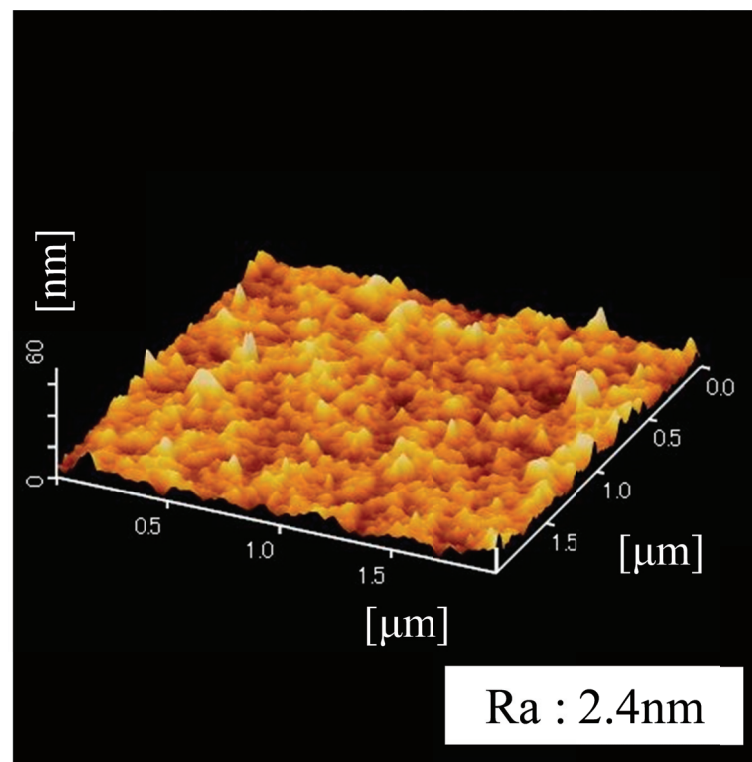


図 5.1.2 ITO/PET 基材表面の AFM 観察結果(基材中央部)



## 5.2 正孔注入層およびバルクヘテロ活性層成膜

基材の厚さ変動については開発した塗布ヘッドの膜厚制御機構によって解消可能と考えられる。この膜厚制御機構が有効に機能するか、実際に成膜実験を行い調査した。成膜実験の手順を以下に記す。

### 5.2.1 P3HT:PCBM 溶液の準備

- ・ Regioregular pory(3-hexylthophene) (RR-P3HT) (MERCK, Lisicon SP001) と [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) (Luminescence Technology, LT-S905) を電子天秤で計量し、質量比が 1:0.8 の割合となるようにスクリー管瓶に入れる。
- ・ Microliter Syringes 注射器にて溶媒を計量し瓶に入れる溶媒としてトルエンを用い、溶液中の P3HT:PCBM の濃度は 3.0 wt.%とする。
- ・ スクリー管瓶に回転子を入れ、蓋をする。
- ・ 溶液と回転子を入れた瓶をグローブボックス(サンプラテック, GBC 型)に移し、ボックス内を窒素置換した後蓋を開け、10 秒ほど置換する。
- ・ グローブボックス中で蓋をしてから取り出した瓶をアルミ箔で包んで遮光し、マグネティックホットスティーラー(アズワン, DP-1S)で約 15 時間攪拌する。このとき温度は 80℃とし、回転子による攪拌は 500 rpm に設定する。

### 5.2.2 基板前処理

フレキシブル透明基材として、ITO を成膜した PET 基板を用いることとし、厚さ 100 ± 5 μm の PET フィルムの片面すべてに ITO が成膜されたもの(帝人化成, 500 Ω/□規格サンプル品)をスリット加工によって幅 5 mm、長さ 100 m のリボン状としたものである。基材の幅方向両端で約 1.5 mm について ITO をエッチングし、基材の中央に幅 2 mm の ITO を得た(図 5.2.1(a))。基板長さ方向の端部を使用しないのは基材をリボン状に形成する際のスリット加工の影響で端部の ITO 表面が平滑でなくなっているからである。エッチングは常温でエッチング液(佐々木化学薬品, エスクリーン IS-3)に約 15 分浸漬して行った。エッチング後の基材に対して純水で 5 分×3 回の洗浄を行った。

- ・ 基材のうちデバイス形成部とする前後の約 20 cm をビーカーに入れ、特級 2-プロパノールで 5 分間、特級アセトンで 5 分間洗浄する。
- ・ 窒素ガンで乾燥した後、30 分間 UV オゾン洗浄(エム・ディ・エキシマ, MEIRH-S-1-110-H)を行う。

### 5.2.3 ダイコート成膜

ダイコート成膜は基材搬送装置、フロート式の膜厚自動調整機構および塗布ダイの予備加熱機構を備えたダイコーティング装置、IR 加熱炉を熱源とする雰囲気加熱装置(図 4.4.1)を用いて行った。ダイのキャビティ形状はシミュレーションモデル及び制御確認実験で用いた形状と同様とし、テーパー終端は基材進行方向と  $1^{\circ}$  の角度を持っている。

成膜時の基材搬送速度は主に熱処理部の出力により決定する。本試作では、使用した熱処理部 1 段の不活性ガス雰囲気(長さ 500mm)内で溶媒の十分な乾燥が行えかつ基材の溶融が起こらない条件として、PEDOT:PSS 正孔注入層は 5 m/min で、P3HT/PCBM バルクヘテロ活性層は 20 m/min で、それぞれ成膜した。以下に手順を示す。

- ・洗浄済みの部分を含む ITO/PET 基材を基材搬送装置の巻出し側ロールにセットし、プロセス(ダイコーティング、熱処理)部を通過させて巻取りロールまでの初期配置を行う。

- ・基材を連続搬送しながら PEDOT : PSS 水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)のダイコーティングを行う(図 5.2.1(b))。このとき基材線速 5 m/min、塗布ダイス温度 80℃、加熱炉内雰囲気温度 150℃、目標膜厚 150 nm とする。さらに熱処理工程後、搬送される基材両端約 1 mm について純水を含ませたベンコットで PEDOT:PSS 膜の除去を行う。

- ・PEDOT : PSS 成膜済みの基材を基材搬送装置の巻出しロールにセットし、プロセス(ダイコーティング、熱処理)部を通過させて巻取りロールまでの初期配置を行う。

- ・基材を連続搬送しながら攪拌していた P3HT : PCBM 溶液を供給しダイコーティングを行う(図 5.2.1(c))。

基材線速 20 m/min、塗布ダイス温度 80℃、加熱炉内雰囲気温度 450℃、目標膜厚は 150 nm とした。

- ・成膜後の長尺サンプルから、基材洗浄処理を行った部分 20 cm を切り出す。

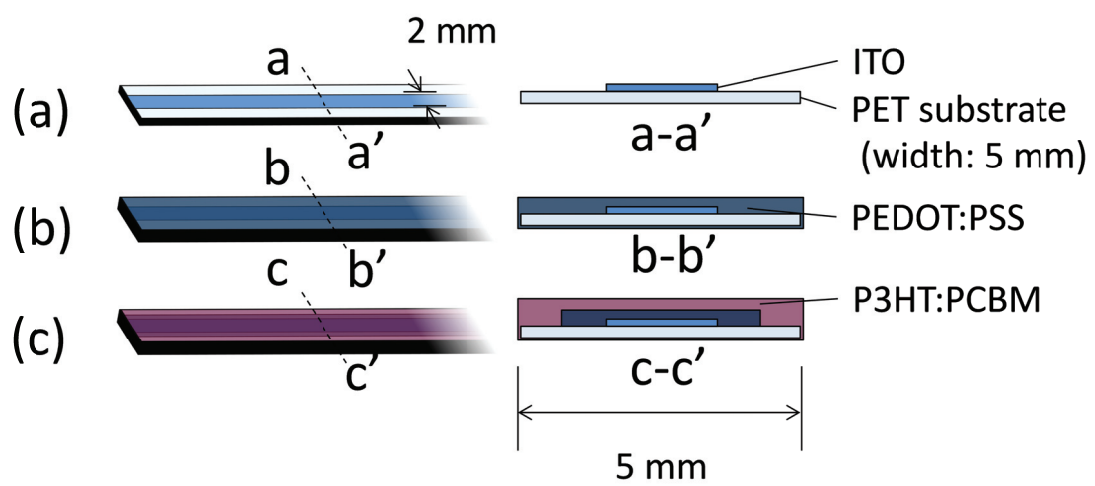


図 5.2.1 ITO/PET 基材への正孔注入層およびバルクヘテロ活性層成膜

### 5.3 断面観察による膜厚制御精度の評価

5.2 の方法で作製した P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/ITO/PET 積層サンプルの断面を SEM(日立, S-4800)により観察した。基材幅方向中央部での観察断面の例を図 5.3.1 に示す。ITO 層上に PEDOT:PSS 層および P3HT:PCBM 層が積層して形成されている様子がわかり、PEDOT:PSS /ITO 界面および P3HT:PCBM/PEDOT:PSS 界面の位置がそれぞれ判別できた。こうした断面観察を切り出した基材の端から約 20 mm、40 mm、64 mm の 3 つの断面(図 5.3.3)で行い、画像から各ダイコート成膜層の厚さを求めた。結果を図 5.3.2 に示す。図中の各シンボルはそれぞれの断面の幅方向 5 ヶ所での膜厚のを平均値を表している。断面を出す際に膜が傷つく場合があり、このような場所は観察箇所から除外したことから、それぞれの断面で基材幅方向の測定箇所を一致させることはできなかった。3 つの断面の観察から、PEDOT:PSS の平均膜厚は 146 nm であり、P3HT:PCBM の平均膜厚は 148 nm であり、目標とした膜厚より若干薄い膜となっていた。このずれは溶液供給圧の調整などで補正可能と考えられる。ずれの原因としてはダイス分割部の隙間などからの溶液の流出が考えられるが、塗布中の観察において明らかに観察できるほどの漏れは確認されなかった。今後調査が必要である。いずれの測定位置においても、測定した膜厚の目標膜厚からのずれは約 $\pm 5\%$ ( $\pm 7.5$  nm)以内に収まっていた。

本研究の一連の実験では問題となっていないがトルエン溶液など揮発性が高い溶液では基材中央への溶質の凝集が 2 報告されており、こうした場合は塗布後速やかに乾燥するか、リターダーやクロロホルム蒸気導入で乾燥を遅らせるかの対策が必要である<sup>56)</sup>。

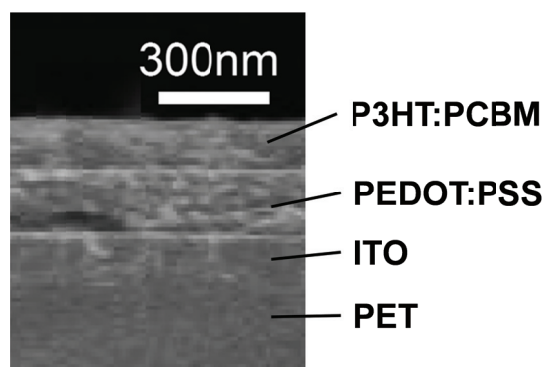


図 5.3.1 ダイコートサンプル断面画像

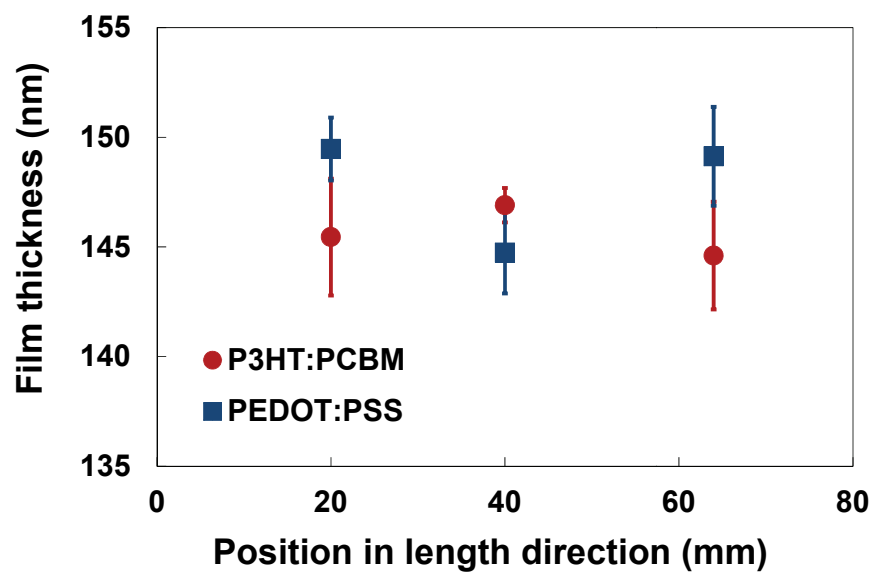


図 5.3.2 膜厚測定結果

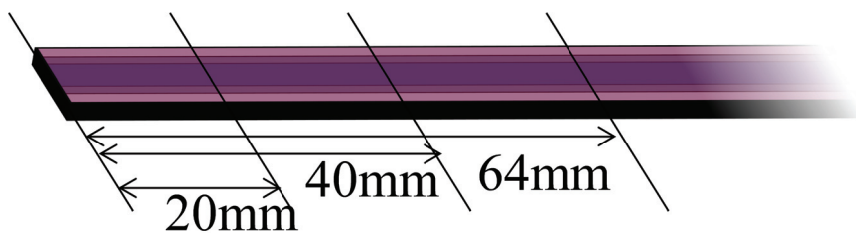


図 5.3.3 基材長さ方向の断面観察位置

## 第 6 章 有機薄膜太陽電池の形成と特性評価

### 6.1 太陽電池特性評価のためのダイコーティング成膜

ダイコーティングプロセスによって形成した PEDOT:PSS 薄膜および P3HT:PCBM 薄膜について、電子デバイスの構成要素として利用可能であることを実証するために、実際にこれらの層を用いた有機薄膜太陽電池の素子を作製した。素子は ITO/PET の長尺フレキシブル基材上に形成した。実験ではまずスピncコート法を用いて成膜した有機薄膜太陽電池を形成・評価し、次にスピncコート部をダイコートに置き換えたデバイスを試作してその特性評価からダイコート法の有効性を確認した。スピncコートサンプルおよびダイコートサンプルの作成において、基材洗浄、裏面電極形成、積層構造完成後のアニールおよびデバイス特性の測定はできる限り近い条件とし、塗布成膜の手法による変化を確認した。実際の長期的使用を考えると、スピncコート、ダイコートいずれのサンプルにおいても劣化防止のためデバイスの封止が必要と考えられるが、今回は初期特性のみの評価であるため封止工程については省略した。

### 6.2 スピncコート法を用いた性能比較用太陽電池の作成

スピncコート法は塗布材料を乗せた平板基板を特定の速さで回転させて基板上に塗膜を得る塗布手法である。スピncコートによる成膜の膜厚、均一性は粘度、基板表面への濡れ性といった塗布溶液の特性と、基板の回転速度によって調整できる。バッチサンプルの形成においては容易に安定した厚さの膜を得ることができる手法の一つであることから、ダイコートの比較対象とする成膜手法に採用した。基材表面全体への均一な塗布のためには終了直前から数秒のみ基板の回転を速くし、基板末端での表面張力による厚膜化を防ぐなどの工夫が必要と考えられるが、後述するように今回作成する素子形状は基板端部の塗布成膜部は発電部として機能する部分には用いない。そのため、今回のスピncコートでは溶液塗を基材に滴下した後ただちに基板の回転を開始し、始終一定の速度で基板を回転させた。サンプルの詳細な作成手順を以下に記す。

#### 6.2.1 P3HT:PCBM 溶液の準備

・ Regioregular pory(3-hexylthophene) (RR-P3HT) (MERCK, Lisicon SP001) と [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) (Luminescence Technology, LT-S905)

を電子天秤で計量し、質量比が 1:0.8 の割合となるようにスクリー管瓶に入れる。

- ・注射器(Microliter Syring 製)にて溶媒を計量し瓶に入れる。溶媒としてオルト-ジクロロベンゼンを用い、溶液中の RR-P3HT:PCBM の濃度は 1.0 wt.%とする。

- ・スクリー管瓶に回転子を入れ、蓋をする。

- ・溶液と回転子を入れた瓶をグローブボックス(サンプラテック, GBC 型)に移し、ボックス内を酸素濃度 20 ppm 以下に窒素置換した後蓋を開け、10 秒ほど置換する。

- ・グローブボックス内で蓋をしてから取り出した瓶をアルミ箔で包んで遮光し、マグネティックホットスティーラー(アズワン, DP-1S)で約 15 時間攪拌する。このとき温度は 40℃、回転子による攪拌は 500 rpm に設定する。

## 6.2.2 基板前処理

基材として、片面に ITO が成膜されたガラス基板(ITO 表面の平均粗さ  $R_a = 2.5 \text{ nm}$ )および同じく片面に ITO が成膜された PET 基板を用いた。ITO/ガラス基板については一辺 20 mm の正方形の基板の上に 10 mm 間隔で幅 2 mm のストライプ状に ITO 層が形成されたもの(フォトプレシジョン: ITO 基板 10  $\Omega$  NA 材)を使用した(図 6.2.1(a))。ITO/PET 基板は厚さ  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  の PET の片面すべてに ITO が成膜されたもの(帝人化成 : 500  $\Omega/\square$  規格サンプル品)をから辺々 20 mm の正方形とした後、不要部の ITO をエッチングしてガラス基板と同様のパターンの ITO を得た。エッチング液(佐々木化学薬品, エスクリン IS-3)への浸漬時間は 15 分とし、常温にて処理を行った。エッチング後の基材に対して純水で 5 分×3 回の洗浄を行った。

- ・基材を ITO 面が底面に触れないようビーカーに入れ、特級 2-プロパノールで 5 分間、特級アセトンで 5 分間洗浄する。

- ・窒素ガンで乾燥した後、30 分間 UV オゾン洗浄(エム・ディ・エキシマ, MEIRH-S-1-110-H)を行う。

## 6.2.3 スピンコート成膜

- ・弱粘着両面テープを用い。コーターに ITO 基板をセットする。

- ・ディスポシリンジで poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)水分散液(Heraeus, CLEVIOS P AI 4083)を基板上にキャストする。このとき、シリンジ先端には  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルタ(Whatman, 6784-1304)をセットし、これを通過させる。スピンコートはスピンコータ(押鐘, SC-150)で行い 5000 rpm, 1.5 min の条件でコートする。

- ・蒸留水を付けた綿棒で基板の 4 辺幅約 5 mm の PEDOT:PSS 膜をふき取る(図 6.2.1(b))。

- ・基板をホットプレート(アズワン, HP-1SA)に乗せ、遮光した状態で 130℃、10 min の熱処理を加える。
- ・基板を窒素置換したグローブボックス(サンプラテック, GBC 型)内のスピncer(押鐘, SC-150)にセットする。
- ・攪拌していた P3HT:PCBM 溶液をガラス製パストゥールピペットで PEDOT:PSS 膜上にキャストし、800 rpm、120 sec の条件でスピncerコートする。
- ・溶媒液を付けた綿棒で基板端 3 mm ほどの ITO 層表面の P3HT:PCBM を除去する(図 6.2.1(c))。
- ・基板を電極蒸着用マスク(厚さ 0.25 mm)にセットし、溶媒液を付けた綿棒で裏側に付着した塗膜を拭き取る。

#### 6.2.4 裏面電極蒸着

- ・真空蒸着装置(ULVAC KIKO, VPC-260)にタングステンボート、および蒸着源となる Al 線を 2 組セットする。
- ・基板をセットした蒸着用マスクを蒸着装置にセットし、真空引きを開始。 $1 \times 10^{-4}$  Pa 程度に到達してから蒸着を開始する。電極膜厚が約 100 nm となるように 2 回に分けて蒸着を行う。ここで各回、成膜開始直後の蒸着源表面からの不純物の混入を防ぐため 5 nm まではシャッターにより除外する。電極膜厚約 20 nm までは  $0.1 \sim 0.5$  Å/sec、それ以降は 1.5 Å/sec 以下の成膜速度とする(図 6.2.1(d))。
- ・成膜後 30 分ほど置いて基板を常温近くまで冷却した後、ベルジャー内を窒素パージして基板を取り出し、グローブボックス(VAC, OMNI-LAB)に移す。

#### 6.2.5 アニール、接点材塗布

- ・窒素置換したグローブボックス内で遮光し、ホットプレートで 140℃、10 分の条件で熱処理を行う。
- ・銀ペースト(Tamura, Arzerite VL-10)を基材端約 3 mm の接続部(Al 電極、ITO 電極上)8ヶ所に塗布し、30 min 程度遮光状態でペーストの乾燥を待つ(図 6.2.1(e))。



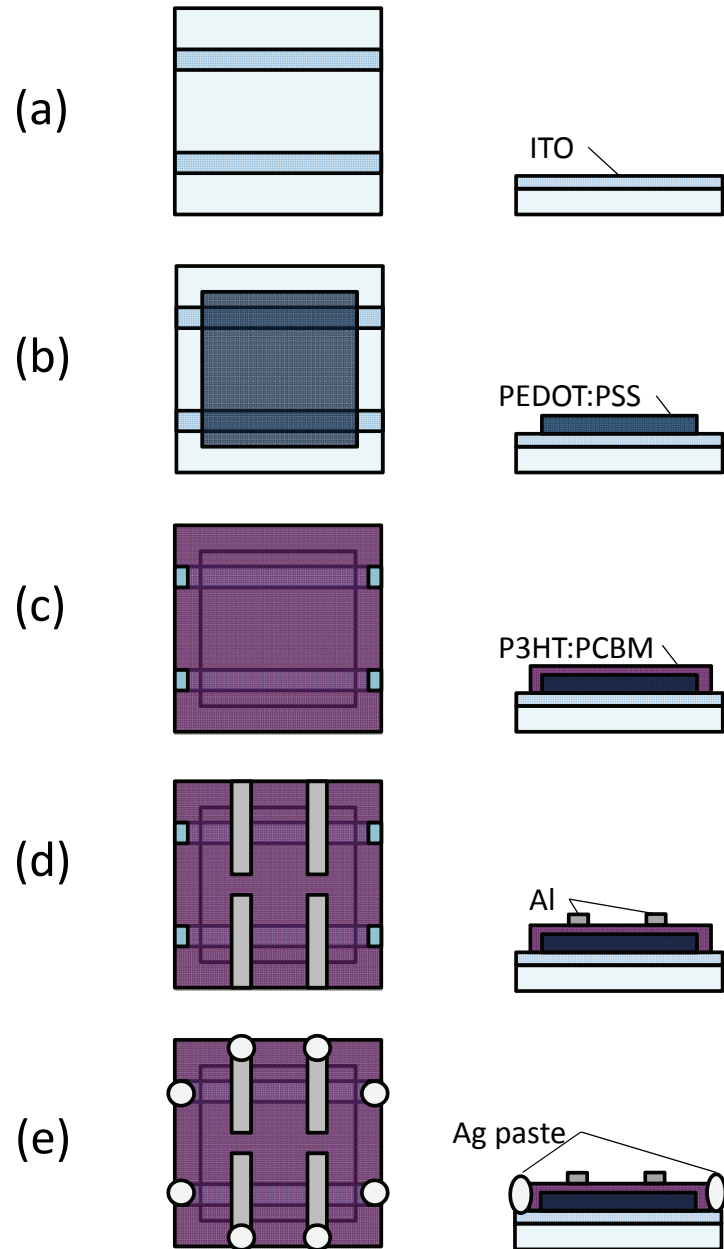


図 6.2.1 スピンコート法を用いた有機薄膜太陽電池の作成手順

## 6.3 密閉型ダイコート法を適用した太陽電池の作成

ダイコート法による有機薄膜太陽電池の形成においては、塗布成膜の工程以外は可能なかぎりスピコートサンプルと同様の手順、条件で作成した。有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ活性層となる P3HT:PCBM については、溶媒としてトルエンおよびオルト-ジクロロベンゼンを用いた。トルエンを溶媒種に加えたのは揮発性が高く、これを用いたデバイスで良好な特性が得られれば、後に塗布成膜に高速化を図る際に有利となるからである。ダイコートによる塗布成膜を用いた有機薄膜太陽電池の作成手順を以下に記す。

### 6.3.1 P3HT:PCBM 溶液の準備

- ・ Regioregular pory(3-hexylthophene) (RR-P3HT) (MERCK, Lisicon SP001) と [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) (Luminescence Technology, LT-S905) を電子天秤で計量し、質量比が 1:0.8 の割合となるようにスクリュ管瓶に入れる。
- ・ 注射器(Microliter Syringes 製)にて溶媒を計量し瓶に入れる。溶媒としてオルト-ジクロロベンゼン(o-DCB)、およびトルエンを用い、溶液中の P3HT:PCBM の濃度は 1.0 wt.% および 3.0 wt.%とする。
- ・ スクリュー管瓶に回転子を入れ、蓋をする。
- ・ 溶液と回転子を入れた瓶をグローブボックス(サンブラテック, GBC 型)に移し、ボックス内を窒素置換した後蓋を開け、10 秒ほど置換する。
- ・ グローブボックス中で蓋をしてから取り出した瓶をアルミ箔で包んで遮光し、マグネティックホットスティーラー(アズワン, DP-1S)で約 15 時間攪拌する。このとき温度は o-DCB 溶液で 40℃、トルエン溶液で 80℃とし、回転子による攪拌は 500 rpm に設定する。

### 6.3.2 基板前処理

基板前処理は 5.2.2 に記載の方法と同様の手順で行った。

### 6.3.3 ダイコート成膜

ダイコート成膜は 5.2.3 に記載の方法と同様の手順で行った。P3HT/PCBM バルクヘテロ活性層は、トルエン溶液については 5.2.3 と同様のものを用い、オルト-ジクロロベンゼン溶液については 6.2.1 に記載のものと同様の調合で準備した。

#### 6.3.4 裏面電極蒸着

- ・ダイコート後のサンプルから、基材長さ方向 20 mm を切り出し、蒸着マスクにセットする。このとき、蒸着パターンである幅 2 mm のスリットと基材の長さ方向が交差するようにする。
- ・真空蒸着装置(ULVAC KIKO, VPC-260)にタングステンボート、および蒸着源となる Al 線を 2 組セットする。
- ・基板をセットした蒸着用マスクを蒸着装置にセットし、真空引きを開始。約  $1 \times 10^{-4}$  Pa に到達してから蒸着を開始する。電極膜厚が約 100 nm となるように 2 回に分けて蒸着を行う(図 6.3.1)。ここで各回、成膜開始直後の蒸着源表面からの不純物の混入を防ぐため 5 nm まではシャッターにより除外する。電極膜厚約 20 nm までは  $0.1 \sim 0.5$  Å/sec、それ以降は  $1.5$  Å/sec 以下の成膜速度とする。
- ・成膜後 30 分ほど置いて基板を常温近くまで冷却した後、ベルジャー内を窒素パージして基板を取り出し、グローブボックス(VAC, OMNI-LAB)に移す。

#### 6.3.5 アニール、接点材塗布

- ・窒素置換したグローブボックス内で遮光、 $140^{\circ}\text{C}$ 、10 分の条件でアニールを行う。
- ・銀ペースト(Tamura, Arzerite VL-10)を基材端約 3 mm の端子接続部(Al 電極、ITO 電極上)4 ヶ所に塗布し、30 min 程度遮光状態でペーストの乾燥を待つ。

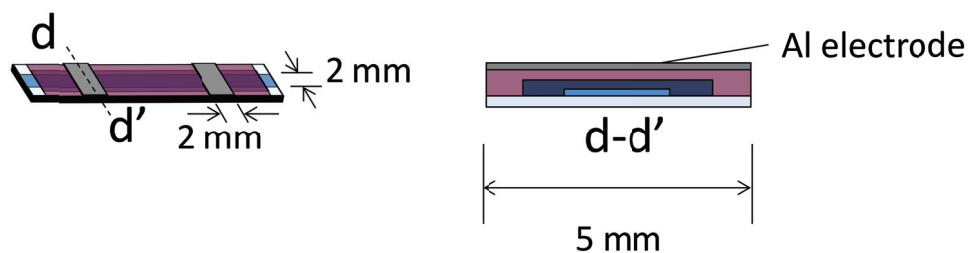


図 6.3.1 ダイコーティングを用いた有機薄膜太陽電池

## 6.4 光電変換特性の測定によるデバイス評価

6.2 および 6.3 の工程によって基材上に作成したそれぞれ一辺 2 mm、面積 0.04 cm<sup>2</sup> の発電面積を持つ有機薄膜太陽電池について光電変換特性を比較し、材料、成膜手法に関して考察した。測定方法として、光源(YAMASHITA DENSO, YSS-E40)からの疑似太陽光を作製した有機薄膜太陽電池の基板側から照射し、アノードおよびカソードに接続部した  $I$ - $V$  データ収集装置(Agilent Technologies, B1500A)によって電流・電圧特性を得た。このとき受光面での光強度は 100 mW/cm<sup>2</sup> とし測定エリア以外は黒色の紙で覆った。測定時の電圧範囲は -100~700 mV とし、10 mV 間隔で電流値を測定した。測定結果から各電圧での発電面積当たりの電流(電流密度  $J$ )、素子のエネルギー変換効率  $\text{Eff}$ 、 $I$ - $V$  カーブの曲線因子(Fill Factor: FF)を算出した。作製した素子の  $I$ - $V$  特性を図 6.4.1 に、算出した変換効率、曲線因子を表 6.4.1 にそれぞれ示す。

まず、基材の違いによる特性の変化を見ると、ITO/ガラス基材、スピンコート成膜によって形成した素子では変換効率 1.19% が得られたのに対し、同様の作成方法で ITO/PET 基材を用いた場合には変換効率が 0.43% まで低下している。特に FF 値の大きな低下が見られた。ITO/ガラスと ITO/PET の基板材料の違い以外は各材料、条件を同様にして作成したことから、このデバイス性能の差は基材の特性に依存したものである可能性が高い。FF 値の低下に直接影響する因子として、漏れ電流の増加や内部抵抗が挙げられる。ITO/PET 基材においては、ベースとなる PET の耐熱性が低く低温での ITO 成膜を強いられるため、ガラス表面に成膜できる ITO と比較して導電性が低くなる傾向にある。今回用いた基材においても、その表面抵抗は ITO/PET の ITO 表面では 500  $\Omega/\square$  を規格とされており ITO/ガラス基板と比較して高い抵抗を持つ値を。これが作成した素子の直列抵抗を大きくする要因となったと考えられ、基材の特性改善が強く望まれる。

次に、ダイコート法による成膜での素子特性を検証するため、ITO/PET 基材上へのダイコートおよびスピンコート行ったサンプルに着目して比較を行った。ITO/PET 基材とオルト-ジクロロベンゼン溶液を使用し、塗布成膜の手法をダイコートに置き換えたサンプルでは、変換効率 0.49% が得られた。これは同一材料のスピンコートサンプルに近い効率である。この結果から、ダイコート法を用いた場合にも成膜時の条件によってはスピンコート法を用いた場合と同等の性能を持つデバイスが形成可能であることが実証できた。また、ここで比較した両サンプルはそれぞれ塗布成膜層の厚さが異なり、ダイコート層の膜厚を最適化することでより効率を向上させられる可能性がある。一方、ダイコート法を用い、活性層塗布時の溶媒をトルエンとした際にはオルト-ジクロロベンゼン溶液を用いた場合と比較して著しい効率の低下(0.49%→0.13%)が見られた。例えばダイコート法を用いて短距離の加熱で数 m/min 維持用の高速成膜を行う際の温度プロファイルはスピンコート法利用時とは大きく異なる。効率低下の原因の理由の一つとして、高い揮発性を持つトルエン溶

液がごく短時間で固体膜となることで P3HT:PCBM のマイクロ相分離ができていないことが考えられる。今後デバイス性能を改善していくためには、基材抵抗の低抵抗化、半導体層の膜厚や組成などの適正化などが考えられる他<sup>57-60)</sup>、上記の熱処理条件のような成膜法特有のパラメータについて最適な条件を調査することが必要となる。

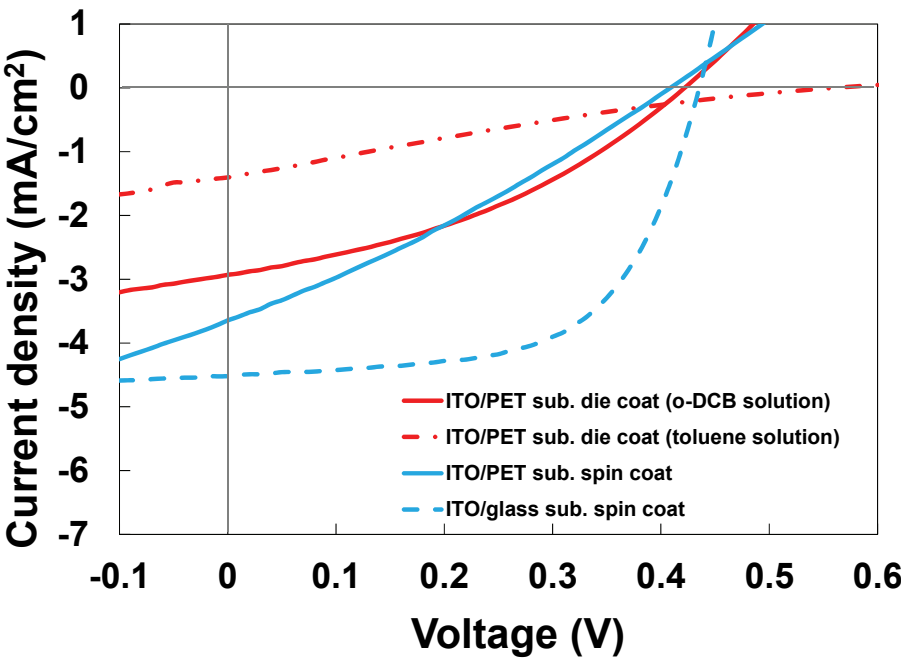


図 6.4.1 有機薄膜太陽電池  $J-V$  特性測定結果

表 6.4.1 太陽電池の特性

sample	FF	Eff (%)
ITO/PET sub. die coat (o-DCB solution)	0.41	0.49
ITO/PET sub. die coat (toluene solution)	0.20	0.13
ITO/PET sub. spin coat	0.29	0.43
ITO/glass sub. spin coat	0.61	1.19

## 第7章 まとめ

本研究では繊維状基材の加工と集積による平面デバイスの形成に着目し、繊維状基材に電子デバイス構成要素としての機能を付加させるための連続成膜技術の開発に取り組んだ。成膜手法として、繊維状基材への高速成膜に実績のある密閉型ダイコート法を用いることとした。成膜種として塗布形成の研究が盛んな有機薄膜太陽電池の正孔注入層およびバルクヘテロ活性層を選択した。これらの薄膜をダイコーティング法によって成膜し、電子デバイスへの成膜手法の適用を実証することを目標とした。

課題として、塗布プロセスの高精度化があった。従来の産業などに用いられている密閉型ダイコートは溶液粘度数  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、乾燥後膜厚数十  $\mu\text{m}$  といった条件を対象としたものであるのに対し、本研究で目指すのは粘度数  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、乾燥後膜厚数百  $\text{nm}$  以下であり、より低粘度、薄膜の領域へのプロセス範囲の拡大が要求された。中でも基材の長さ方向での厚さ変動は成膜対象とした PET 基材で  $\pm 5 \mu\text{m}$  などとなり無視できないものであり、この変動に対して能動的に塗膜厚を制御する塗布工プロセスの実現が必要であった。

解決の手段として、まず密閉型ダイコートの塗布モデルについて解析を行い、精密塗布に活用可能なパラメータとしてダイコート時の塗膜厚と溶液圧力の関係性を見出した。また、実際の塗布実験によって膜厚と溶液圧の相関性を証明し、これを基に数  $\text{m/min}$  以上の高速で搬送される基材の厚さ変動に対応可能な膜厚制御手段を新規に開発した。塗布成膜について実証までの研究を行うにあたり、コアとなる塗膜形成部装置構成要素(長尺基材搬送、基材前処理、熱処理)についても各種検証を行い、一連の工程をパッケージングしたリールツーリール成膜プロセスを構築した。これらの成果を用いて、ITO/PET 長尺基材上にそれぞれ膜厚  $150 \text{ nm}$  の PEDOT:PSS 正孔注入層および P3HT:PCBM バルクヘテロ活性層を膜厚精度  $\pm 5\%$  ( $\pm 7.5 \text{ nm}$ ) 以内で連続成膜することに成功した<sup>4)</sup>。

ダイコート法による PEDOT:PSS 正孔注入層および P3HT:PCBM バルクヘテロ活性層の成膜を適用した有機薄膜太陽電池を作成し、基材として ITO/PET を、P3HT:PCBM の溶媒としてオルト-ジクロロベンゼンを用いたサンプルでスピコートによって作成したサンプルに近い発電効率  $0.49\%$  を持つサンプルの作製に成功した。ITO/ガラス基板上での試作との比較から、ITO/PET 基材の高い表面抵抗がエネルギー変換効率低下の要因であることが示唆された。基材の導電性以外にも各成膜層の厚さや組成、形成中の熱処理条件などを最適化していくことでより効率の良い光電変換素子が作成可能と考えられる。

本研究の手法を用いて達成した P3HT:PCBM バルクヘテロ活性層の成膜で達成した  $20 \text{ m/min}$  の成膜速度は印刷法など従来の塗布手法における数十  $\text{cm/min}$  ～数  $\text{m/min}$  の値を大きく上回る。また、PEDOT:OSS については基材線速  $50 \text{ m/min}$  での成膜にも成功しており、本手法を用いた低コストでの電子デバイス形成の可能性を証明する成果を得ることができた。

## 謝辞

本研究において多大なるご指導ご鞭撻を賜りました、筑波大学大学院数理物質科学研究科ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻の丸本一弘准教授、白石賢二専攻長、本研究の審査などを通してご指導を賜りました筑波大学大学院数理物質科学研究科 中村潤児教授、丹羽正昭教授、野村晋太郎准教授に心よりの感謝と御礼を申し上げます。多くのご助言を賜りました古河電気工業株式会社 折田伸昭様、柴山学久様、技術研究組合 BEANS 研究所 伊藤寿浩 Macro BEANS センター長、ならびに技術研究組合 BEANS 研究所の皆様、実験にてご助力をいただきました筑波大学丸本研究室の永森達矢様、八武崎正樹様に深く感謝致します。

本件研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(BEANS プロジェクト)」の一環として実施されました。

## 参考文献

- 1) D. Briand, F. Molina-Lopez, A. Vasquez, C. Ataman, J. Courbat, and N. F. de Rooij: *Procedia Engineering* **25** (2011) 8.
- 2) C. Ataman, T. Kinkeldei, A. Vasquez-Quintero, F. Molina-Lopez, J. Courbat, K. Cherenack, D. Briand, G. Troster, and N.F. de Rooij: *Procedia Engineering* **25** (2011) 136
- 3) T. Imai, S. Takamatsu, K. Shiraishi, K. Marumoto, and T. Itoh: *Procedia Engineering* **47** (2012) 502
- 4) T. Imai, submitted.
- 5) 技術情報協会: (超)精密塗布・塗工技術全集 (2006)
- 6) 特開 10-338551
- 7) C. J. Brabec, N. S. Sarifitci, and J. C. Hummelen: *Adv. Funct. Mater.* **11** (2001) 15.
- 8) P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3693.
- 9) S. E. Shaheen, D. S. Ginley, and G. E. Jabbour: *MRS Bull.* **30** (2005) 10.
- 10) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Morisrty, K. Emery, and Y. Yang: *Nat. Mater.* **4** (2005) 864.
- 11) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A. H. Heeger: *Science* **317** (2007) 222.
- 12) T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, and K. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 1230.
- 13) G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec: *Adv. Mater.* **21** (2009) 1.
- 14) L.-M. Chen, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang: *Adv. Mater.* **21** (2009) 1434.
- 15) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger: *Nat. photonics* **3** (2009) 297.
- 16) H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, L. Yu, Y. Wu, and G. Li: *Nat. Photonics* **3** (2009) 649.
- 17) N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc: *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 82.
- 18) R. F. Service: *Science* **332** (2011) 293.
- 19) C. N. Hoth, P. Schilinsky, S. A. Choulis, and C. J. Brabec: *Nano Lett.* **8** [9] (2008) 2806.
- 20) T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, and J. Poortmans: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 033306.
- 21) A. Lange, M. Wegener, C. Boeffel, B. Fischer, A. Wedel, and D. Neher: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 1816.
- 22) S. H. Eom, H. Park, S. H. Mujawar, S. C. Yoon, S. S. Kim, S. I. Na, S. J. Kang, D. Khim, D. Y. Kim, and S. H. Lee: *Org. Electron.* **11** (2010) 1516.
- 23) A. Teichler, R. Eckardt, S. Hoeppe, C. Friebe, J. Perelaer, A. Senes, M. Morana, C. J. Brabec, and U. S. Schubert: *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 105.
- 24) J. M. Ding, A. De la Fuente Vornbrock, C. Ting, and V. Subramanian: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 459.
- 25) P. Kopola, T. Aernouts, S. Guillerez, H. Jin, M. Tuomikoski, A. Maaninen, and J. Hast: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 1673.



- 26) P. Kopola, T. Aernouts, R. Sliz, S. Guillerez, M. Ylikunnari, D. Cheyns, Marja Välimäki, M. Tuomikoski, J. Hast, G. Jabbour, R. Myllylä, and A. Maaninen: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 1344.
- 27) F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, and J. Kristensen: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 422.
- 28) C. Girotto, B. P. Rand, J. Genoe, and P. Heremans: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 454.
- 29) S. K. Hau, H. L. Yip, K. Leong, and A. K. Y. Jen: *Org. Electron.* **10** (2009) 719.
- 30) C. Girotto, B. P. Rand, S. Steudel, J. Genoe, and P. Heremans: *Org. Electron.* **10** (2009) 735.
- 31) L. M. Chen, Z. Hong, W. L. Kwan, C. H. Lu, Y. F. Lai, B. Lei, C. P. Liu, and Y. Yang: *ACS Nano* **4** (2010) 4744.
- 32) S. I. Na, B. K. Yu, S. S. Kim, D. Vak, T. Sookim, J. S. Yeo, and D. Y. Kim: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 1333
- 33) G. Susanna, L. Salamandra, T. M. Brown, A. D. Carlo, F. Brunetti, and A. Reale: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 1775
- 34) C. Girotto, D. Moia, B. P. Rand, and P. Heremans: *Adv. Func. Mater.* **21** (2011) 64.
- 35) L. Wengeler, B. S. Hansberg, K. Peters, P. Scharfer, and W. Schabel: *Chem. Eng. Process.* **50** (2011) 478.
- 36) B. Zimmermann, H. F. Schleiermacher, M. Niggemann, and U. Würfel: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** (2011) 1587.
- 37) S. S. Kim, S. I. Na, S. J. Kang, and D. Y. Kim: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** (2010) 171.
- 38) F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup: *J. Mater. Chem.* **19** [30] (2009) 5442.
- 39) F. C. Krebs: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 394.
- 40) F. C. Krebs: *Org. Electron.* **10** (2009) 761.
- 41) F. C. Krebs: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 465.
- 42) F. C. Krebs, J. Fyenbo, and M. Jørgensen: *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 8994.
- 43) F. C. Krebs, T. Tromholt and M. Jørgensen: *Nanoscale* **2** (2010) 873.
- 44) J. Alstrup, M. Jørgensen, A. J. Medford, and F. C. Krebs: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** (2010) 2819.
- 45) N. Espinosa, H. F. Dam, D. M. Tanenbaum, J. W. Andreasen, M. Jørgensen and F.C. Krebs: *Materials* **4** (2011) 169.
- 46) A. Hübner, B. Trnovec, T. Zillger, M. Ali, N. Wetzold, M. Mingebach, A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov: *Adv. Energy Mater.* **1** (2011) 1018.
- 47) Y. Galagan, I. G. de Vries, A. P. Langen, R. Andriessen, W. J.H. Verhees, S. C. Veenstra, and J. M. Kroon: *Chem. Eng. Process.* **50** (2011) 454.
- 48) D. Angmo, M. Hösel, and F. C. Krebs: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **107** (2012) 329.
- 49) R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs: *Mater. Today* **15** (2012) 36.
- 50) M. Karakawa, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, M. Oishi, R. Azumi, and K. Yase: *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 061802.
- 51) K. Y. Lee and T. J. Liu: *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 1703.
- 52) B. G. Higgins and L. E. Scriven: *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980) 673.
- 53) N. Shibayama and T. Itoh: *Proceeding of the 26th sensor symposium* (2009) 168.

- 54) N. Shibayama, S. Takamatsu, and T. Itoh: Proc. of IEEE International Conference on Electronics Packaging 2011 (2011) TD3-3.
- 55) N. Shibayama, and T. Itoh: Proceeding of the 27th sensor symposium (2010) 228.
- 56) K. Narita, H. Yamauchi, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, M. Sakai, M. Nakamura, and K. Kudo: IEICE Technical Report OME 2008-50 (2008) 1
- 57) J. Nakamura, K. Murata, and K. Takahashi: Appl. Phys. Lett **87** (2005) 132105.
- 58) F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci: Adv. Funct. Mater. **13** (2003) 85.
- 59) M. R-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, Appl. Phys. Lett, **87** (2005) 083506.
- 60) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger: Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 1617 .